République Algérienne Démocratique et Populaire

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE :……../2026

THESE

Présentée Par

M^lle BENKRIFA Fatima Zohra

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT 3ème Cycle

Filière : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés des Matériaux**

"Élaboration et fonctionnalisation des nanoferrites"

Date de soutenance : **07/05/2026**

Devant le jury :

Président	GHEZZAR Mouffok Rédouane	Professeur	Université de Mostaganem
Examinateurs	RAIS Abdelmadjid	Professeur	Université de Sidi-Bel-Abbès
	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mostaganem
	TERKHI Kenza Amel	MCA	Université de Mostaganem
Directrice de thèse	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse	CHOUAIH Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem
Membre invité	ADDOU Ahmed	Professeur Émérite	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

*Alors que je m'apprête à clore ce travail passionnant de ma vie académique, mes premières pensées vont vers **Allah Tout-Puissant**, à qui je rends grâce pour la force, la persévérance et la sagesse qu'Il m'a accordées tout au long de l'élaboration de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers le **Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA)** de l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, dirigé par **Madame la Professeure ABDELMALEK Fatiha** qui m'a accueilli et offert un cadre de travail propice à la recherche.*

*Ma reconnaissance la plus sincère va à **Madame la professeure ABDELMALEK Fatiha**, qui a encadré et dirigé cette thèse. Je la remercie chaleureusement pour la confiance qu'elle m'a témoignée et pour l'environnement de recherche rigoureux et stimulant qu'elle a su créer. Son expertise incontestable et son souci constant de la rigueur scientifique et méthodologique m'ont offert un cadre d'apprentissage exceptionnel. Son soutien indéfectible, tant sur le plan humain, scientifique qu'administratif, a été précieux. Sa guidance a été une lumière sur ce parcours."*

*Je souhaite exprimer toute ma considération et ma gratitude à **Monsieur le professeur émérite ADDOU Ahmed**. Son encadrement exceptionnel, son expertise inépuisable et ses conseils avisés ont été les piliers sur lesquels ce travail s'est construit. Je garderai le souvenir précieux de sa rigueur scientifique et de sa grande disponibilité.*

*Je remercie vivement **Monsieur le professeur CHOUAIH Abdelkader** co-directeur de thèse pour son soutien académique précieux et ses conseils éclairés qui ont grandement contribué à l'enrichissement de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur GHEZZAR Mouffok Rédouane professeur** à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir accepté d'honorer ma soutenance de thèse en présidant ce jury. Son éminence académique et son expertise reconnue confèrent à cet exercice une valeur et un prestige particuliers. Je le remercie pour le temps précieux et la rigueur qu'il a consacrés à l'examen de mon travail.*

J'exprime également toute ma gratitude ***à Monsieur RAIS Abdelmadjid, professeur*** *à l'université Djillali Liabès, pour avoir consacré de son temps et de son énergie à l'examen de cette thèse. Sa participation active à ce jury est grandement appréciée.*

Je remercie très respectueusement ***Monsieur Marouf Réda, professeur*** *à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir accepté la charge d'examiner ce manuscrit. Je lui suis infiniment reconnaissante pour le temps précieux et la rigueur scientifique qu'il a consacrés à l'analyse de mon travail.*

Je tiens à exprimer toute ma gratitude ***à Madame TERKHI*** *née* ***BELHADJI Amel Kenza****, maître de conférences A à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour le temps et les efforts qu'elle a consacrés à l'évaluation de ce mémoire, et j'apprécie profondément sa contribution scientifique.*

Mes pensées chaleureuses vont à l'ensemble des membres du laboratoire STEVA - enseignants-chercheurs, doctorants - pour l'esprit de collaboration, l'entraide et l'ambiance conviviale qui ont rendu ces années de recherche si enrichissantes. Un merci spécial à mes camarades doctorants et amis, dont la complicité, les discussions animées et les encouragements ont été un moteur quotidien.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, je dis merci.

Dédicaces

Ce travail, fruit de nombreuses années d'efforts et de persévérance, je l'offre avec une profonde gratitude à tous ceux qui ont eu un impact sur mon parcours et m'ont soutenu tout au long de ce voyage académique.

À mes chers parents,

Voici venu le jour tant attendu par de nombreux parents, le jour où je peux dire avec un sourire sincère : Merci du fond du cœur. Grâce à vous, aujourd'hui je récolte les fruits de ce succès et en savoure le goût. Je me sens chanceuse d'avoir grandi entre vous et sous votre protection.

À ma chère mère ***Malika****, je dédie ce succès à celle qui a toujours été présente dans ma vie, me soutenant par son affection, ses prières et son soutien constant. Elle a été ma première source de force et mon plus grand moteur, et grâce à sa patience et à son dévouement, j'ai pu atteindre cette étape.*

À mon cher père ***Hammou****, j'adresse un salut de reconnaissance à celui qui a inculqué en moi les valeurs du courage, de la persévérance et de l'intégrité. Ses sacrifices et ses enseignements représentent toujours pour moi une référence et une source d'inspiration constante. Ce travail est en grande partie le fruit de ses efforts et de ses prières.*

À mes chers frères,

Mohamed Amine *et sa femme* ***Soumia*** *et leurs enfants* ***Mohamed Yasser*** *et* ***Sirine*** *;*

Moustafa Kamel *et sa femme* ***Fatima****, ainsi que leurs enfants jumeaux* ***Rassim*** *et* ***Wasim*** *;*

Nourredine et sa femme Jamila et leur fille ***Basma*** *;*

Abdelhafid *et mon frère cadet,* ***Bachir Elnadhir*** *le précurseur.*

Votre soutien, vos encouragements et votre présence constante à mes côtés ont été un pilier fort qui m'a permis de surmonter les difficultés et de continuer le chemin avec confiance.

À mes chères amies,

Je vous exprime ma sincère gratitude pour votre soutien, vos encouragements et les moments que nous avons partagés ensemble. Vous avez rendu ce voyage plus léger et transformé l'effort en une expérience enrichissante.

Résumé

Résumé

Cette thèse représente une contribution scientifique à la compréhension des propriétés avancées et des applications des nanoferrites spinelles, à travers la synthèse et la fonctionnalisation de quatre systèmes nanométriques principaux : $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x variant de 0 à 1). Elle explore leur performance dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et de la biomédecine. Une série de techniques d'analyse physico-chimiques (DRX, MEB-EDS, VSM, IRTF, Raman, TPR, TPD, TPO) a été adoptée pour comprendre la relation entre la structure et les propriétés fonctionnelles. Les résultats cristallins montrent que toutes les compositions préparées cristallisent dans une structure spinelle pure sans phases secondaires, avec des tailles cristallines variant entre 25 et 67 nm. Les analyses magnétiques ont révélé un comportement ferrimagnétique variable en fonction des ratios de Co^{2+} et Mg^{2+}, tandis que la bande interdite (E_g) a diminué progressivement de 2,38 à 1,85 eV, améliorant ainsi l'absorption de la lumière visible. Dans le domaine énergétique, les matériaux préparés ont été testés comme catalyseurs pour la dégradation du borohydrure de sodium dans un milieu méthanolique. Le $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a montré la meilleure performance avec un taux de génération d'hydrogène de (56695,2 mL/min.g_{cat}) et une faible énergie d'activation (13,67 kJ/mol), tout en maintenant une efficacité supérieure à 90 % après plusieurs cycles. De plus, les matériaux $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, et $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ ont montré des taux de production respectifs de (31699,9 ; 30091,2 et 29661,6 mL/min.g_{cat}), avec des énergies d'activation allant de 14,48 à 19,13 kJ/mol.

En ce qui concerne les applications environnementales, l'efficacité de deux systèmes avancés pour le traitement du colorant Acide vert 25 (AG25), en tant que modèle de composés organiques résistants, a été évaluée en utilisant des catalyseurs de type $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Le système PAW seul a atteint une élimination de 56,62 % après 6 heures (TPDR), tandis que le système PAW/UV a amélioré l'efficacité à 79,13 % en 6 h. L'incorporation du catalyseur, PAW/$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, a conduit à une élimination complète (100%) en 6 h, tandis que le système hybride PAW $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$/UV a considérablement accéléré la dégradation, atteignant une élimination de 100% en seulement 3 h. Le deuxième système a activé le peroxydipersulfate ($S_2O_8^{2-}$) par rayonnement UV. Dans ces conditions, le processus PS/UV a montré une efficacité limitée de 30,51 % après 1 heure, qui a légèrement augmenté à 47,52 % à pH = 2. Cependant, lorsqu'il est combiné avec le catalyseur, le système PS/$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$/UV a montré des performances exceptionnelles, atteignant une

Résumé

élimination complète (100%) en seulement 20 minutes avec seulement 0,2 g/L de catalyseur et 0,5 g/L de PS. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité supérieure des systèmes hybrides qui combinent PAW, irradiation UV et catalyse hétérogène, non seulement en réduisant le temps de traitement, mais aussi en optimisant la dégradation de l'AG25 grâce aux interactions synergiques des espèces réactives telles que $SO_4^{\bullet -}$, $^{\bullet}HO$ et h^+, prouvant l'efficacité des modifications structurelles pour accélérer la dégradation et améliorer l'efficacité.

. Dans le domaine biologique, l'activité antimicrobienne de la série $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ a été évaluée par la méthode de diffusion sur gélose. $MgFe_2O_4$ (x = 0) a montré une forte efficacité contre les bactéries Gram-positives (*Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*) avec des zones d'inhibition supérieures à 20 mm et des valeurs de MIC allant de 6,25 à 12,5 mg/mL, avec un effet bactéricide complet (MBC ≈ MIC), tandis que les souches Gram-négatives étaient moins sensibles. Le témoin négatif (DMSO) n'a montré aucune activité, ce qui confirme que l'efficacité provient des nanomatériaux. Les propriétés antioxydantes ont été testées par la méthode FRAP, où $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a montré la meilleure performance avec une valeur EC_{50} de (84,5 µg/mL), surpassant $CoFe_2O_4$ (109,3 µg/mL) et $MgFe_2O_4$ (631,6 µg/mL). Dans l'évaluation de l'activité anti-inflammatoire par le modèle d'œdème de la patte induit par la carraghénane chez les rats, $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a réduit l'épaisseur du gonflement de 1,523 mm à 0,400 mm en 4 heures, tandis que le traitement de référence (diclofénac) a montré une inhibition presque totale (0,006 mm), confirmant l'efficacité du composé dans les stades précoces.

Ces résultats soulignent le potentiel considérable des ferrites spinelles dopées en tant que catalyseurs nanométriques multifonctionnels alliant performance énergétique, environnementale et biologique, et ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux nanométriques intelligents et efficaces, intégrables dans des solutions avancées et durables dans les domaines de l'énergie verte, du traitement environnemental et de la médecine nano-biologique.

Mots clés : nanoferrites ; PAW, systèmes hybrides, photocatalyse ; POA ; dégradation ; AG25 ; production d'hydrogène ; anti-inflammatoire ; antioxydant ; antibactérienne.

Abstract

Abstract

This thesis represents a high-quality scientific contribution to understanding the advanced properties and applications of spinel nanoferrites, through the synthesis and modification of four main nanometric systems: $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, and $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

It explores their performance in the fields of energy, environment, and biomedicine. A series of physico-chemical analysis techniques (XRD, FTIR, Raman, SEM-EDX, VSM, TPR, TPD, TPO) were adopted to understand the relationship between structure and functional properties.

The crystallographic results show that all prepared compositions crystallize in a pure spinel structure without secondary phases, with crystal sizes ranging from 25 to 67 nm. Magnetic analyses revealed ferrimagnetic behavior that varies depending on Co^{2+} and Mg^{2+} ratios, while the band gap (E_g) gradually decreased from 2.38 to 1.85 eV, improving visible light absorption. In the energy domain, the prepared materials were tested as catalysts for the degradation of sodium borohydride in a methanolic medium. $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ exhibited the best performance with a hydrogen generation rate of (56695.2 mL/min.g_{cat}) and a low activation energy (13.67 kJ/mol), maintaining an efficiency of over 90% after several cycles. Additionally, the materials $Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$, $Zn_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$, and $Mg_{0.375}Zn_{0.625}Fe_2O_4$ showed respective production rates of (31699.9; 30091.2 and 29 661.6 mL/min.g_{cat}), with activation energies ranging from 14.48 to 19.13 kJ/mol.

Regarding environmental applications, the efficiency of various advanced systems for the treatment of Acid Green 25 (AG25) dye, used as a model of recalcitrant organic pollutants, was evaluated using $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ type catalysts.

The PAW system alone achieved 56.62% removal after 6 h (TPDR), while the PAW/UV system improved the efficiency to 79.13% in 6 h. Incorporating the catalyst, PAW/$Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$, led to complete elimination (100%) in 6 h, whereas the PAW $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$/UV hybrid system significantly accelerated the degradation, reaching 100% removal in only 3 h.

The second system activated peroxydipersulfate ($S_2O_8^{2-}$) by UV radiation. Under these conditions, the PS/UV process showed a limited efficiency of 30.51% after 1 h, which slightly increased to 47.52% at pH = 2. However, when combined with the catalyst, the PS/$Mg_{.075}Co_{.025}Fe_2O_4$/UV system exhibited outstanding performance, achieving complete elimination (100%) in just 20 min with only 0.2 g/L catalyst and 0.5 g/L PS. These findings highlight the superior efficiency of hybrid systems that combine PAW, UV irradiation, and

Abstract

heterogeneous catalysis, not only reducing the treatment time but also optimizing the degradation of AG25 through synergistic interactions of reactive species such as $SO_4^{\bullet-}$, $^{\bullet}HO$, and h^+ proving the effectiveness of structural modifications in accelerating degradation and improving efficiency.

In the biological field, the antimicrobial activity of the $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ series was evaluated by the agar diffusion method. $MgFe_2O_4$ (x=0) exhibited strong efficiency against Gram-positive bacteria (Staphylococcus aureus and Bacillus subtilis) with inhibition zones greater than 20 mm and MIC values ranging from 6.25 to 12.5 mg/mL, with a complete bactericidal effect (MBC ≈ MIC), while Gram-negative strains were less sensitive. The negative control (DMSO) showed no activity, confirming that the effectiveness comes from the nanomaterials. Antioxidant properties were tested using the FRAP method, where $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ showed the best performance with an EC_{50} value of (84.5 µg/mL), outperforming $CoFe_2O_4$ (109.3 µg/mL) and $MgFe_2O_4$ (631.6 µg/mL). In the evaluation of anti-inflammatory activity by the carrageenan-induced paw edema model in rats, $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ reduced swelling thickness from 1.523 mm to 0.400 mm in 4 hours, while the reference treatment (diclofenac) showed almost complete inhibition (0.006 mm), confirming the compound's effectiveness in early stages. These results underscore the considerable potential of doped spinel ferrites as multifunctional nanocatalysts, combining energy, environmental, and biological performance, and open promising perspectives for the development of smart and efficient nanomaterials integrated into advanced and sustainable solutions in green energy, environmental treatment, and nano-biomedical medicine.

Keywords : Nanoferrites ; Energy ; Hydrogen production ; PAW ; Anti-inflammatory; Antioxidant; Antibacterial; Photocatalysis; POA ; Degradation

Sommaire

Introduction générale 1

Références de l'introduction générale 6

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Introduction 11

I.1 Généralité sur les nanoferrites 11

I.1.1 Définition 11

I.1.2 Structure des nanoferrites 12

I.1.2.1 Les Ferrites grenats 12

I.1.2.2 Les ferrites hexagonales 13

I.1.2.3 Les ferrites spinelles 13

I.1.3 Différents types ferrites spinelles 14

I.1.3.1 Ferrites spinelles normales 14

I.1.3.2 Ferrite spinelle inverse 15

I.1.3.3 Ferrite spinelle mixe ou intermédiaire 15

I.1.4 Propriétés des nanoferrites spinelles 16

I.1.4.1 Propriétés optiques 16

I.1.4.2 Propriétés magnétiques 16

I.1.4.3 Propriétés électriques 16

I.1.4.4 Propriétés optoélectroniques 17

I.1.5 Domaine d'application des nanoferrites spinelles 18

I.1.5.1 Application biomédicale 18

I.1.5.2 Applications électrochimiques 18

I.1.5.3 Applications biologiques 19

I.1.5.4 Applications environnementales 19

I.1.5.5 Applications des énergies renouvelables 19
I.1.6 Méthodes de synthèse de nanoferrites spinelles 20
I.1.6.1 Elaboration selon l'approche '*Top-down*' 22
I.1.6.2 Synthèse par approche '*Bottom-up* 24
I.2 Techniques de traitement par les procédés d'oxydation avancée (POA) 28
I.2.1 Généralités 28
I.2.2 La photocatalyse 30
I.2.2.1 Mécanismes fondamentaux de la photocatalyse 32
I.2.2.2 Caractéristiques fondamentales des photocatalyseurs 34
I.2.2.3 Les facteurs principaux influençant l'efficacité de la photocatalyse 36
I.2.2.4 Avantages de la photocatalyse 37
I.2.2.5 Inconvénients de la photocatalyse 37
I.2.3 Plasma 37
I.2.3.1 Classification thermique des plasmas 38
I.2.3.2 L'eau activée par plasma 43
I.3 L'oxydation par le peroxodisulfate 44
I.3.1 Les radicaux sulfates 45
I.3.2 Méthodes d'activation du peroxodisulfate 46
I.3.3 Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($SO_4^{\bullet -}$) 49
Références du chapitre I 51

Chapitre II: Procédés expérimentaux et méthodes d'analyse

Introduction 63
II.1 Préparation de nanoferrites spinelles 64
II.1.1 Produits utilisés 66
II.2 Techniques de caractérisation 66
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) 66

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 69
II.2.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 70
II.2.4 Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) 70
II.2.5 Spectroscopie Raman 71
II.2.6 Magnétomètrie à échantillon vibrant (VSM) 72
II.2.7 Détermination de l'énergie de gap (E_g) 73
II.2.8 Technique de Réduction Programmée en Température (Temperature-Programmed Reduction - TPR) 73
II.2.9 Technique de Désorption Programmée en Température (Temperature-Programmed Désorption - TPD) 75
II.2.10 Technique d'Oxydation Programmée en Température (Temperature-Programmed Oxydation - TPO) 76
II.3 Production d'hydrogène 77
II.3.1 Processus de génération d'hydrogène 78
II.3.2 Test de réutilisation du catalyseur 79
II.4 Protocole expérimentale pour l'élimination de l'AG 25 80
II.4.1 Polluant modèle utilisé 80
II.5 Dispositif plasmagène 82
II.5.1 Décharge à arc glissant (Gliding Arc Discharge) (GAD) 82
II.5.2 Production d'eau activée par GAD 83
II.5.3 Traitement hybride de l'eau activée par plasma PAW/ $CoFe_2O_4$ (NFCo) 83
II.5.4 Traitement hybride de l'eau activée par plasma PAW/NFCo/UV 84
II.6 Activation du peroxodisulfate (PS) 86
II.6.1 Source irradiation 87
II.6.2 Méthodologie 88
II.6.3 Effet des Scavengers sur la dégradation de l'AG25 89
II.6.4 Réutilisation du catalyseur 90

II.7 Activités biologiques 91
II.7.1 Evaluation de l'activité antibactérienne 91
II.7.1.1 Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) 92
II.7.1.2 Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB) 94
II.7.2 Evaluation du pouvoir anti-oxydant 95
II.7.3 L'évaluation in vivo de l'activité anti-inflammatoire 98
II.8 Notion d'un plan d'expérience 101
II.8.1 Terminologie 101
II.8.1.1 Facteur 101
II.8.1.2 Domaine d'un facteur 101
II.8.1.3 Réponse 102
II.8.1.4 Domaine d'étude 102
II.8.1.5 Surface de réponse 103
II.8.1.6 Méthodologie expérimentale 104
II.8.2 Types des plans d'expérience 104
II.8.3 Techniques d'analyse 104
II.8.3.1 Analyse de la variance 104
II.8.3.2 Probabilité P 104
II.8.3.3 Coefficient de détermination (R^2) 104
II.8.3.4 Notion de modélisation mathématique 105
II.8.4 Plan composite centré 105
II.8.4.1Définition 105
II.8.4.2 Propriétés du plan composite centré 106
Références du chapitre II 109

Chapitre III: Caractérisations des nanoferrites Spinelles

Introduction 114

III.1 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 115

III.1.1 Analyse structurale par diffraction X (DRX) et affinement Rietveld 115

III.1.2 Analyse morphologique par MEB des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 121

III.1.3 Analyse EDS des nanoferrites Co-Mg : composition élémentaire et implications 125

III.1.4 Analyse des propriétés magnétiques par Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) 126

III.1.5 Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman 132

III.1.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 136

III.1.7 Étude du gap énergétique (électronique) du système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par spectroscopie UV-Vis 138

III.1.8 Analyse des propriétés de surface et rédox de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 143

III.2 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 147

III.2.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld. 147

III.2.1.1 Évaluation quantitative de la qualité des raffinements : facteurs R et indice GoF 151

III.2.1.2 Application aux ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ nanoparticules Analyse structurale des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par raffinement Rietveld 152

III.2.1.3 Paramètre de maille (Å) 154

III.2.1.4 Explication de la variation du paramètre de maille 154

III.2.1.5 Implications de la variation du paramètre de maille 155

III.2.1.6 Taille des cristallites et micro contraintes 155

III.2.1.7 Déformation du réseau (Lattice Strain) 156

III.2.1.8 Résultats obtenus 156

III.2.1.9 Tendances observées 156

III.2.1.10 Implications des microstructures 157
III.2.1.11 Distribution des cations 157
III.2.1.12 Facteurs influençant la distribution des cations 158
III.2.1.13 Distribution des cations dans les ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 158
III.2.1.14 Implications de la distribution des cations 159
III.2.2 Étude morphologique du système $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par microscopie électronique à balayage (MEB) 160
III.2.2.2 Évolution morphologique des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ en fonction de la composition 160
III.2.2.3 Relation entre microstructure et composition dans $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 167
III.2.3 Analyse EDS des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$: évolution compositionnelle 168
III.2.4 Étude vibrationnelle par IRTF des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 169
III.2.4.1 Analyse des fréquences 170
III.2.4.2 Analyse des modes vibrationnels dans $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 171
III.2.5 Analyse par spectroscopie Raman 174
III.3 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 177
III.3.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld 177
III.3.2 Analyse vibrationnelle par spectroscopie IRTF des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ .. 182
III.3.2.1 Modes vibrationnels clés 182
III.3.2.2 Interprétation physique 182
III.3.2.3 Implications 182
III.3.2.4 Analyse des fréquences obtenues 183
III.3.2.5 Interprétation des vibrations symétriques (ν_1) et antisymétriques (ν_2) 185
III.3.2.6 Structure spinelle et occupation des sites 186
III.3.2.7 Effet de la masse de Zn^{2+} 186
III.3.2.8 Effet de la force de liaison (constante de force) 186

III.3.2.9 Distorsion du réseau et effets de taille dans les sites tétraédriques (Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}) 187

III.3.2.9.1 Effets des rayons ioniques sur la distorsion du réseau 187

III.3.2.10 Résumé des effets de Zn^{2+} dans $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 188

III.3.3 Analyse par spectroscopie Raman 189

III.3.4 Caractérisation morphologique des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par MEB 191

III.3.5 Analyse EDS des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 197

III.4 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 199

III.4.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) 199

III.4.2 Analyse vibrationnelle par spectroscopie IRTF 205

III.4.3 Analyse par spectroscopie Raman des ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 210

III.4.4 Étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) 214

III.4.5 Analyse EDS des nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 217

Conclusion 220

Références du chapitre III 222

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles pour production d'hydrogène

Introduction 228

IV.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique 228

IV.2 Les méthodes de production de l'hydrogène 229

IV.3 Utilisations de l'hydrogène 230

IV.4 Stockage de l'hydrogène 231

IV.5 Utilisation des nanoferrites dans la production d'hydrogène 232

IV.6 Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) 233

IV.7 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) 234

IV.8 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 235

IV.7.1 Effet de la quantité de méthanol 240
IV.7.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$ 241
IV.7.3 Effet de la quantité de catalyseur 242
IV.7.4 Effet de la température 243
IV.7.5 Énergie d'activation de la réaction de méthanolyse $NaBH_4$ 244
IV.7.6 Test de réutilisation du catalyseur 248
IV.9 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 250
IV.8.1 Effet de la quantité de méthanol 252
IV.8.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$ 253
IV.8.3 Effet de la dose de catalyseur 254
IV.8.4 Effet de la température 256
IV.8.5 Énergie d'activation de la réaction de méthanolyse $NaBH_4$ 257
IV.10 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 259
IV.9.1 Effet de la quantité de méthanol 260
IV.9.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$ 261
IV.9.3 Effet de la dose de catalyseur 263
IV.9.4 Effet de la température 264
IV.9.5 Énergie d'activation de la réaction de méthanolyse $NaBH_4$ 265
IV.11 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 268
IV.10.1 Effet de la quantité de méthanol 269
IV.10.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$ 270
IV.10.3 Effet de la dose de catalyseur 272
IV.10.4 Effet de la température 273
IV.10.5 Énergie d'activation et performances catalytiques 275

IV.12 Performance des nanoferrites non dopées 278

IV.13 Mécanisme proposé pour la production d'hydrogène 281

IV.14 Mécanisme catalytique de production d'hydrogène 283

IV.14.1 Conduction électronique et cycles redox 287

IV.15 Analyse comparative des performances catalytiques 289

IV.16 Comparaison avec certains catalyseurs de la littérature 291

Conclusion 294

Références du chapitre IV 295

Chapitre V : Élimination du polluant organique Acide Vert 25 par des systèmes hybrides d'oxydation avancée (POA)

Introduction 306

V.1 Élimination du colorant AG25 par un procédé hybride combinant l'eau activée par plasma et la photocatalyse à base de nanoferrite spinelles 307

V.1.1 Traitement de l'eau activé (PAW) 307

V.1.2 Étude de la dégradation du colorant AG 25 par procédé photochimique PAW/UV 311

V.1.3 Dégradation et évaluation des systèmes UV, NFCo et NFCo/UV pour la dégradation de l'AG25 314

V.1.4 Effet de pH 316

V.1.5 Traitement par les systèmes hybrides (PAW/NFCo) et (PAW/NFCo/UV) 317

V.1.5.1 Traitement combiné PAW/NFCo : évaluation de l'efficacité 318

V.1.5.2 Traitement combiné PAW/NFCo/UV : optimisation et analyse comparative de l'efficacité 319

V.1.5.3 Analyse comparative et optimisation 320

V.1.5.4 Recommandations pour la conception du procédé 320

V.1.6 Mécanisme de dégradation dans les systèmes PAW/NFCo et PAW/NFCo/UV 321

V.1.6.1 Production des RONS et activation catalytique 321

V.2 Activation photocatalytique du peroxodisulfate par les nanoferrites de cobalt pour la dégradation de l'AG25 327

V.2.1 Influences des facteurs déterminants 328

V.2.1.1 Influence de la concentration en $CoFe_2O_4$ sur l'efficacité de dégradation de l'AG25 328

V.2.1.2 Optimisation de la concentration en peroxodisulfate (PS) : synergie avec $CoFe_2O_4$/UV 330

V.2.1.3Impact du pH initial sur l'efficacité du système $CoFe_2O_4$/PS/UV : Optimisation des conditions réactionnelles 332

V.2.1.4 Effet du pH sur la cinétique de dégradation : optimisation des conditions réactionnelles 334

V.2.1.5 Impact de la concentration initiale en AG25 sur l'efficacité de dégradation : 335

V.2.1.6 Mécanismes de saturation et optimisation des ratios catalytiques 335

V.2.1.7 Évaluation comparative des systèmes de photodégradation de l'AG25 : rôle déterminant du milieu acide et de la synergie $CoFe_2O_4$/ PS/UV 337

V.2.2 Mécanismes avancés et performance optimale 338

V.2.3 Stabilité et réutilisabilité du catalyseur $CoFe_2O_4$ dans la dégradation de l'AG25 : performances et mécanismes de vieillissement 341

V.2.4 Impact des anions inorganiques sur l'efficacité du système PS/$CoFe_2O_4$/UV: mécanismes d'inhibition et stratégies d'atténuation 345

V.2.4.1 Contexte et méthodologie 345

V.2.4.1.1 Effet inhibiteur des chlorures (Cl^-) 345

V.2.4.1.2 Effet des ions nitrate (NO_3^-) sur la dégradation de l'AG25 346

V.2.4.1.3 Effet inhibiteur marqué des HCO_3^- 346

V.2.5 Effet des piégeurs de radicaux libres sur le système PS/$CoFe_2O_4$/UV : mécanismes et implications 349

V.2.5.1 Effet des piégeurs d'électrons et de trous dans le système PS/$CoFe_2O_4$/UV : mécanismes et implications 353

V.2.6 Mécanismes de dégradation photocatalytique du colorant AG25 par le système PS/NFCo/UV à pH = 2 355

V.3 Dégradation de l'AG25 par le système PAW/UV en présence de nanoferrites MgCo-nano ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) 358

V.3.1 Dégradation photocatalytique sous UV 358

V.3.2 Traitement photocatalytique hybride PAW/NMgCo/UV 360

V.4 Analyse Comparative et Synergie des Procédés étudiés 363

V.4.1 Analyse et Interprétation Comparative 364

V.4.1.1 Efficacité des Catalyseurs sous UV seul (NMgCo/UV) 364

V.4.1.2 Efficacité des procédés sans catalyseur 365

V.4.1.3 Efficacité du système hybride PAW/Catalyseur 365

V.4.1.4 Effet additionnel de l'UV sur le système hybride (PAW/Catalyseur/UV) 365

V.4.2 Activation du peroxodisulfate par Mg-Co nanoferrites pour la dégradation de l'AG25 368

V.4.3 Optimisation du système PS/NMgCo/UV pour la dégradation avancée de l'AG25 . 370

V.4.4 Résumé des performances comparatives des systèmes PAW/UV et PS/UV pour la dégradation de l'AG25 catalysée par $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 374

V.4.5 Évolution des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de l'AG25 : synthèse des travaux du laboratoire STEVA 379

V.5 Introduction sur le plan d'expériences 383

V.5.1 Le plan composite central (Central Composite Design CCD) 383

V.5.2 Optimisation des conditions de dégradation de l'AG25 à l'aide de l'analyse de variance (ANOVA) et de la RSM 384

V.5.3 Validation du modèle par ANOVA 384

V.5.4 Analyse des performances expérimentales 385

V.5.5 Analyse par diagramme de Pareto des effets significatifs 388

V.5.6 Analyse par surface de réponse des paramètres optimaux 389

V.5.7 Modélisation mathématique et validation expérimentale 390

Synthèse conclusive du chapitre 392

Références du chapitre V 395

Chapitre VI : Activités biologiques des nanoferrites spinelles

Introduction 407

VI.1 Activité antibactérienne 408

VI.1.1 Généralités sur les bactéries 408

VI.1.2 Les différents types de bactéries 408

VI.1.3 Généralités sur les souches bactériennes pathogènes étudiées 409

VI.1.3.1 *Staphylococcus aureus* 409

VI.1.3.2 *Pseudomonas aeruginosa* 411

VI.1.3.3 *Proteus mirabilis* 413

VI.1.3.4 *Klebsiella pneumonie* 415

VI.1.3.5 *Candida albicans* 416

VI.1.3.6 *Escherichia coli* 418

VI.1.3.7 *Bacillus subtilllus* 420

VI.1.4 L'activation antibactérienne des nanoferrites spinelles 422

VI.1.5 Mécanismes d'actions des nanoferrites spinelles (NFs) 422

VI.1.6 Les facteurs influençant l'activité antibactérienne 425

VI.1.7 Evaluation de l'activité antibactérienne des nanoferrites spinelles de $Mg_{1-}Co_xFe_2O_4$ 427

VI.1.8 Détermination du pouvoir antibactérien des nanoferrites 433

VI.2 Etude de l'activité antioxydante 439

VI.2.1 Le stress oxydatif 439

VI.2.2 Les radicaux libres 439

VI.2.3 Espèces réactives de l'oxygène (ROS) 441

VI.2.4 Les antioxydants 442

VI.2.5 Types des antioxydants 442
VI.2.5.1 Les antioxydants enzymatiques 442
VI.2.6 Les antioxydants non enzymatiques 443
VI.2.7 Les méthodes utilisées pour l'activité antioxydante 446
VI.2.8 Utilisation des antioxydants 447
VI.2.9 Étude de l'activité antioxydante des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ 448
VI.2.9.1 Test de l'activité antioxydante par la méthode de réduction ferrique (FRAP) .. 448
VI.3 Etude de l'activité anti-inflammatoire 457
VI.3.1 Définition de l'inflammation 457
VI.3.2 Les différents types de l'inflammation 457
VI.3.2.1 L'inflammation aigue 457
VI.3.2.2 L'inflammation chronique 459
VI.3.3 Les anti-inflammatoires 459
VI.3.3.1 Définition 459
VI.3.3.2 Les anti-inflammatoires stéroïdiens (AIS) 460
VI.3.3.3 Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) 460
VI.3.4 Le diclofénac 460
VI.3.4.1 Mode d'action du diclofénac 460
VI.3.5 Méthodes utilisées dans l'étude de l'activité anti-inflammatoire 461
VI.3.6 Etude in vivo de l'activité anti-inflammatoire des nanoferrites $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ 463
VI.3.6.1 Effet des nanoferrites sur l'œdème de la patte de souris induit par la carraghénane 463
Conclusion 466
Références du chapitre VI 467
Conclusion générale 487

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 Structure des ferrites spinelles [14] 14

Figure I.2 Structures des spinelles (a) direct ($CuFe_2O_4$), (b) inverse ($CoFe_2O_4$) et (c) mixte ($MnFe_2O_4$) [15,16] 15

Figure I.3 Semi-conducteurs à bande interdite directe et indirecte. 18

Figure I.4 Applications des MFe_2O_4 20

Figure I.5 Différentes méthodes utilisées pour la synthèse des FNPs 22

Figure I.6 Schéma du principe de la photocatalyse 36

Figure I.7 Photographie d'un réacteur Glidarc 41

Figure I.8 Photographie d'un réacteur Glidarc 41

Figure I.9 Méthodes d'activation du peroxodisulfate 46

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analyse

Figure II.1 Mode opératoire de synthèse par voie sol gel auto combustion des nanoferrites étudiés 65

Figure II.2 (a) Condition de Bragg pour la diffraction des rayons X. (b) Photographie du diffractomètre utilisé (X'Pert PRO de PANalytical). 68

Figure II.3 Représentation schématique du dispositif expérimental de génération d'hydrogène. 79

Figure II.4 Structure semi développée et en 3D de l'AG25. 81

Figure II.5 Schéma du dispositif plasmagène 82

Figure II.6 Représentation schématique des différentes étapes : synthèse, caractérisation structurale, préparation de l'eau activée par plasma GAD, traitements et applications photocatalytiques pour la dégradation de l'AG25. 85

Figure II.7 Le réacteur photochimique doté de sa lampe UV. 87

Figure II.8 Le spectre d'émission de la lampe 87

Liste des figures

Figure II.9 Dispositif expérimental de l'activation du peroxodisulfate par le système nanoferrite/UV pour la photodégradation du colorant AG25 89

Figure II.10 Protocole expérimental d'évaluation de l'activité antibactérienne de la nanoferrite par la méthode de diffusion en gélose. 93

Figure II.11 Procédure expérimentale pour l'évaluation de l'activité antibactérienne des nanoferrites de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ en utilisant une microplaqueque 94

Figure II.12 Protocole d'incubation des souches bactériennes et mesure de la concentration minimale inhibitrice (CMB). 95

Figure II.13 Protocole expérimental d'évaluation de l'activité anti-oxydante de la nanoferrite par la méthode FRAP (Ferric Reducing Anti-oxidant Power). 97

Figure II.14 Protocole expérimental d'évaluation in vivo de l'activité anti-inflammatoire d'un gel à base de nanoferrite chez la souris suisse (test d'œdème de la patte induit par la carraghénane) 100

Figure II.15 Domaine du facteur 102

Figure II.16 Le domaine d'études 103

Figure II.17 Surface de réponse 103

Figure II.18 Plan composite pour deux facteurs. 106

Figure II.19 Plan composite centré à faces centrées 3 facteurs (3k) 108

Chapitre III : Caractérisations des nanoferrites spinelles

Figure III.1 Diagrammes de diffraction des rayons X affinés par Rietveld de 116

Figure III.2 (a) L'mage MEB et spectre EDX de $CoFe_2O_4$ 122

Figure III.3 Les courbes d'hystérésis avec magnétisation spécifique à température ambiante pour $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. 127

Figure III.4 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 1; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0). 133

Figure III.5 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrite $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 137

Figure III.6 Diagramme des potentiels des bandes de valence et de conduction et l'énergie de la bande interdite (E_g) des spinelles $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (X= 1 ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25 ; 0,0) 141

Liste des figures

Figure III.7 Diagramme de Tauc de la transition directe de la bande interdite du 142

Figure III.8 Courbes TPR, TPO et TPD des compositions $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. 146

Figure III.9 Analyse par DRX des nanoferrites de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ pour (x = 0 ; 0,625 ;1). L'encart met en évidence le déplacement progressif du pic (311) caractéristique, reflétant l'évolution des paramètres de maille avec la substitution en cobalt. 148

Figure III.10 Diagrammes de DRX avec raffinement Rietveld pour $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0-1), montrant les données expérimentales, le modèle calculé et leur différence. 150

Figure III.11 (a) Morphologie et composition élémentaire de $NiFe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS 161

Figure III.12 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrite $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 170

Figure III.13 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0) 175

Figure III.14 Motifs typiques de diffraction des rayons X pour $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ des échantillons x = 0 ; 0,625 ; 1. L'encart montre le déplacement du pic (311) des échantillons x = 0 ; 0,625 ; 1 177

Figure III.15 Motifs de diffraction des rayons X affinés par Rietveld de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x=0 ; 0,25 ; 0,375; 0,625; 0,75 ; 1) 178

Figure III.16 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0). 183

Figure III.17 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0) 190

Figure III.18 (a) L'image MEB et spectre EDS de $ZnFe_2O_4$ 192

Figure III.19 Raffinement Rietveld des diagrammes DRX des nanoferrites 201

Figure III.20 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0). 206

Figure III.21 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 1 ; 0,75). 213

Figure III.22 (a) L'image MEB et le motif EDS de $ZnFe_2O_4$ 214

Liste des figures

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles pour production d'hydrogène

Figure IV.1 Production d'hydrogène à partir de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur des catalyseurs synthétisés à différents rapports molaires. 236

Figure IV.2 Effet de la quantité de méthanol sur la génération d'hydrogène lors de la méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) catalysée par $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. 240

Figure IV.3 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ par $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. 241

Figure IV.4 Effet de la quantité de catalyseur sur la production d'hydrogène lors de la 242

Figure IV.5 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ 244

Figure IV.6 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ dans des conditions de réaction optimales. 245

Figure IV.7 Diagramme d'Arrhenius permettant le calcul de l'énergie d'activation pour la décomposition du $NaBH_4$ en milieu méthanolique avec $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ sous différentes températures 246

Figure IV.8 Évaluation de l'efficacité de la réutilisation du catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ 250

Figure IV.9 Influence de la composition molaire Ni/Co sur l'efficacité catalytique lors de la méthanolyse du $NaBH_4$. 251

Figure IV.10 Effet de la quantité de méthanol sur la génération d'hydrogène lors de la méthanolyse du borohydrure de sodium catalysée par $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. 252

Figure IV.11 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ en utilisant le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. 254

Figure IV.12 Effet de la quantité de catalyseur sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. 255

Figure IV. 13 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène avec $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. 256

Liste des figures

Figure IV.14 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ dans des conditions de réaction optimales.....257

Figure IV.15 Droite d'Arrhenius du catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ pour la décomposition du $NaBH_4$ en milieu méthanolique.....258

Figure IV.16 Production catalytique d'hydrogène par méthanolyse du $NaBH_4$: influence de la stœchiométrie des catalyseurs $Zni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.....260

Figure IV.17 Effet de la quantité de méthanol sur la génération d'hydrogène lors de la méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) catalysée par $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.....261

Figure IV.18 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ en utilisant le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.....262

Figure IV.19 Effet de la quantité de catalyseur sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. 263

Figure IV.20 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène avec $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.....265

Figure IV.21 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ dans des conditions de réaction optimales.....266

Figure IV.22 Droite d'Arrhenius pour les catalyseurs $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ obtenus à partir de la méthanolytique du $NaBH_4$ à différentes températures.....267

Figure IV. 23 Production d'hydrogène à partir de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur des catalyseurs synthétisés à différents rapports.....269

Figure IV.24 Effet de la quantité de MeOH sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.....270

Figure IV.25 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.....271

Figure IV.26 Effet de la quantité de catalyseur sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.....272

Figure IV.27 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$. 274

Figure IV.28 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$. 276

Liste des figures

Figure IV.29 Droite d'Arrhenius pour les catalyseurs $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$. 277

Figure IV.30 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de MFe_2O_4 (M : Ni ; Co ; Mg ; et Zn) dans des conditions de réaction optimales. 279

Figure IV.31 Représentation schématique de la production d'hydrogène dans le système $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4/NaBH_4/CH_3OH$ 283

Figure IV.32 Mécanisme catalytique proposé pour la décomposition du NaBH4 dans le méthanol en présence de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. 285

Chapitre V : Elimination du polluant organique Acide Vert 25 par systèmes hybrides d'oxydation avancée (POA)

Figure V.1 Évaluation de la décoloration de l'AG25 traité par PAW, UV au cours du temps de post-décharge. Conditions de fonctionnement : $[AG25]_0$=75µM, t*= 30 secs, eau distillée, eau de robinet et eau ultrapure, UV=60 min et TPDR= 360 min..... 309

Figure V.2 Évaluation de la décoloration de l'AG25 traité par PAW/UV au cours du temps de post-décharge. Conditions de fonctionnement : $[AG25]_0$=75µM, t*= 30 secs, eau ultrapure, UV=60 min et TPDR= 360 min 314

Figure V.3 Effets de la dose de $CoFe_2O_4$ (NFCo) sous UV. Conditions opératoires : $[AG25]_0$=75µM, t*=30 secs, volume de la solution : 50 ml, pH~naturel. 315

Figure V.4 Effet de la valeur du pH en fonction des doses de $CoFe_2O_4$ (NFCo). 319

Figure V.5 Evaluation de la dégradation de l'AG25 traité par (PAW/$CoFe_2O_4$)..... 321

Figure V.6 Évaluation de la décoloration de l'AG25 traité par le système PAW/$CoFe_2O_4$/UV. Conditions opératoires : [AG25]0= 75 µM ; [$CoFe_2O_4$] = 0,2~ 3 g/L, t=30 secs, volume= 50 ml, pH~ naturel. 323

Figure V.7 Mécanisme de dégradation de l'AG25 par GAD/PAW 325

Figure V.8 Effets de différentes doses de $CoFe_2O_4$ (NFCo) sur la décoloration de l'AG25. (Conditions expérimentales : [AG25] : 75µmol.L^{-1}, [$CoFe_2O_4$] : 0,2~3 g L^{-1}, [PS] : 0,5g.L^{-1},.. 332

Figure V.9 Effets des différentes doses de PS sur la décoloration de l'AG25. (Conditions expérimentales : [AG25] = 75 µmol·L^{-1} ; [PS] = 0,02-0,75 g/L ; [$CoFe_2O_4$] = 1 g/L ; volume de solution = 50 mL ; pH ~ naturel, temps de réaction = 60 min)..... 334

Liste des figures

Figure V.10 Influence du pH sur l'efficacité de décoloration de l'AG25 dans le système $CoFe_2O_4$/PS/UV. (Conditions expérimentales : [AG25] : 75 µM ; [$CoFe_2O_4$] : 1 $g.L^{-1}$; [PS] : 0,75 $g.L^{-1}$; volume de la solution : 50 mL ; pH = 2 -10 et temps de réaction = 60 min). 336

Figure V.11 Effet de la concentration initiale dans un système différent (Conditions 339

Figure V.12 Efficacité comparée des systèmes de dégradation de l'AG25 sous différentes conditions : [AG25] : 75 µM, [$CoFe_2O_4$] : 1 $g.L^{-1}$, [PS] : 0,75 $g.L^{-1}$, volume de la solution : 50 mL).....342

Figure V.13 Réutilisation du système PS/NFCo/UV pour la dégradation du colorant AG25 Conditions expérimentales : $[AG25]_0$ = 75µM, [$CoFe_2O_4$] = 1 $g.L^{-1}$; [PS] = 0,75 $g.L^{-1}$; pH initial = 2 et temps de réaction = 20 min.....344

Figure V.14 Effet de différents anions sur la dégradation de l'AG25 dans le système 349

Figure V.15 Effet des piégeurs sur la dégradation de l'AG25. Condition de réaction : pH=2 ; [PS]=0,75g/L ; [$CoFe_2O_4$] =1g/L ; [AG25] =75uM. 356

Figure V.16 Mécanisme de dégradation proposé de l'AG25 sur les NPs $CoFe_2O_4$.....358

Figure V.17 Dégradation de l'AG25 sous UV en présence des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ à différentes compositions (x). Conditions : $[AG25]_0$ = 75 µM. 361

Figure V.18 Dégradation visuelle de l'AG25 par PAW/NMgCo/UV avec (x =0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75) après la post-décharge (TPDR = 6 h). 363

Figure V.19 Courbes d'évolution de la dégradation de L'AG25 traité par PAW/NMgCo/UV sous irradiation UV (60 min), ($[AG25]_0$= 75µM, [NMgCo] = 3 g/L, ...363

Figure V.20 Étude comparative de la cinétique de dégradation de l'AG25 sous l'effet de post-décharge traité par procédés : PAW/$CoFe_2O_4$; PAW/$CoFe_2O_4$/UV ; PAW/$Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$; PAW/$Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$/UV, t^*=30sec; [NFCo]=[NMgCo]=3g/L). 368

Figure V.21 Taux de dégradation du colorant AG25 en présence des différents catalyseurs.....373

Figure V.22 Diagramme de Pareto plan CCD pour le système PAW/NFCo/UV 388

Figure V.23 Surface de réponse et iso-réponse du système (PAW/NFCo/UV).....390

Figure V.24 Conditions optimales par logiciel JMP pro 393

Liste des figures

Chapitre VI : Evaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

Figure VI.1 a) Staphylococcus aureus au microscope [11],b) aspect macroscopique [12]. 410

Figure VI.2 a) Pseudomonas aeruginosa au microscopique [17], b) Aspect macroscopique [18]. 412

Figure VI.3 (A) visualisation Proteus mirabilis microscope [23],.....414

Figure VI.4 Klebsiella pneumoniae en microscopie(A) et en macroscopie (B) [28] 415

Figure VI.5 A) *Candida albicans* au microscopique [35], B) Aspect macroscopique de *candida albicans* [36]. 417

Figure VI.6 a*) Escherichia coli* sous microscope électronique [41].....419

Figure VI.7 Observation microscopique après coloration de Gram révélant des bacilles Gram positifs en forme de bâtonnets (a) et aspect macroscopique des colonies de *Bacillus subtilis* sur milieu de culture (b) [46,47]. 421

Figure VI.8 Mécanismes d'action supposés des (NFs) [61].....424

Figure VI.9 Activité antibactérienne des banoparticules $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ vis-à-vis des germes : Candida albicans (CA) ; Staphylococcus aureus (Sa), Proteus mirabilis (Pm), Pseudomonas aeruginosa (Pa) ; E coli (Ec) ; Klebsiella pneumoniae (Kp) ; Bacillus subtilus (Bs). 429

Figure VI.10 les CMIs des NPs de $MgFe_2O_4$ obtenus par la méthode des puits. 436

Figure VI.11 Les CMB des NPs de.*$MgFe_2O_4$,* PM : *Proteus mirabilis.* (SM:5; C_1: 2,5 mg/mL; C_2:1,25 mg/mL; C_4: 0,625 mg/mL; C_6: 0,3125 mg/mL; C_7: 0,156 mg/mL), CL^-: test négatif, CL^+: test positif.....437

Figure VI.12 Atteintes ciblées des radicaux libres [111].....440

Figure VI.13 Sources des radicaux libres [115].....441

Figure VI.14 Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique 449

Figure VI.15 Courbes dose-réponse de l'activité antioxydante des nanoparticules de ferrite ...451

Figure VI.16 La réaction inflammatoire aiguë [176].....459

Liste des figures

Figure VI.17 Évolution temporelle de l'épaisseur de l'œdème chez les souris après traitement par les composés testés 464

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 Comparaison entre les deux approches.....21

Tableau I.2 Procédés d'oxydation avancée et leurs réactions associées 29

Tableau I.3 Tableau comparatif des POA 30

Tableau I.4 Les principales réactions chimiques dans un plasma 42

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analyse

Tableau II.1 Liste des réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux 66

Tableau II.2 Produits chimiques utilisés dans les expériences 77

Tableau II.3 Appareils utilisés dans les expériences 77

Tableau II.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'Acide Vert 25 81

Tableau II.5 Liste des produits chimiques utilisés.....86

Tableau II.6 Les micro-organismes testés. 91

Chapitre III : Caractérisations des nanoferrites spinelles

Tableau III.1 Paramètres structurels, positions des atomes, facteurs de Rietveld et occupations des atomes de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 119

Tableau III.2 Répartition des cations dans $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenue à partir du raffinement de Rietveld des diffractogrammes DRX.....120

Tableau III.3 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.....126

Tableau III.4 Champ coercitif (Hc), magnétisation rémanente (Mr), rapport de quadrature (Mr/Ms) et magnétisation à saturation (Ms) de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.....131

Tableau III.5 Modes de phonon Raman de nano $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. 135

Tableau III.6 Modes de fréquence IRTF de nano $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. 138

Tableau III.7 Paramètres structuraux, positions atomiques, facteurs d'accord, indice de qualité d'ajustement (GoF) et occupations atomiques des ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 ; 1).....153

Liste des tableaux

Tableau III.8 Répartition des cations de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenue à partir du raffinement de Rietveld des diffractogrammes de rayons X 154

Tableau III.9 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$. 169

Tableau III.10 récapitulatif des vibrations..... 172

Tableau III.11 Attributions des modes de vibration en cm^{-1} 176

Tableau III.12 Paramètres structuraux, positions atomiques, facteurs de fiabilité (R), qualité de l'ajustement (GoF) et occupations atomiques de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 ; 1). 180

Tableau III.13 Distribution des cations de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenue par affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X..... 181

Tableau III.14 Récapitulatif des vibrations 185

Tableau III.15 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 198

Tableau III.16 Paramètres structurels, positions atomiques, facteurs d'accord, qualité de l'ajustement (GoF) et occupations atomiques de $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x=0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1) 203

Tableau III.17 Distribution des cations de $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtenue par raffinement de Rietveld des motifs de diffraction des rayons X. 204

Tableau III.18 récapitulatif des vibrations..... 209

Tableau III.19 attributions des modes de vibration en cm^{-1} 213

Tableau III.20 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. .. 219

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles pour production d'hydrogène

Tableau IV.1 Comparaison des performances des catalyseurs étudiés dans la production d'hydrogène 291

Tableau IV.2 Comparaison du catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ et $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ avec d'autres catalyseurs dans l'hydrolyse/méthanolyse de $NaBH_4$ pour la génération de H_2..... 293

Liste des tableaux

Chapitre V : Elimination du polluant organique Acide Vert 25 par systèmes hybrides d'oxydation avancée (POA)

Tableau V.1 Propriétés des RONS clés générés par PAW et leur implication dans l'oxydation des polluants. 311

Tableau V.2 Résultats comparatifs entre les différents traitements 327

Tableau V.3 Effets bénéfiques (0,2–1,5 g/L) 330

Tableau V.4 Efficacité de dégradation et perte d'activité du catalyseur $CoFe_2O_4$ au cours de cinq cycles de réutilisation. 343

Tableau V.5 Comparatif des effets anioniques 348

Tableau V.6 Effet des inhibiteurs sur l'efficacité du système PS/$CoFe_2O_4$/UV pour la dégradation de l'AG25 351

Tableau V.7 Rôle des électrons (e^-) et des trous (h^+) sous inhibition chimique 355

Tableau V.8 Optimisation des paramètres pour le système étudié 370

Tableau V.9 Taux de dégradation en fonction de la composition 371

Tableau V.10 Évaluation comparative et synthèse des systèmes PAW/NMgCo/UV et PS/NMgCo/UV pour la dégradation de l'AG25 377

Tableau V.11 Études réalisées au sein du laboratoire STEVA pour l'élimination de l'AG25 ... 382

Tableau V.12 Facteurs et niveaux pour la matrice de planification 385

Tableau V.13 Analyse d'ANOVA du système (PAW/NFCo/UV) 386

Tableau V.14 Réponse expérimentale et prédite du plan CCD appliqué ou traitement par le système PAW/NFCo/UV 386

Tableau V.15 Estimation des coefficients de régression du modèle polynomiale (Quadratique) 387

Liste des tableaux

Chapitre VI : Evaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

Tableau VI.1 Comparaison des caractéristiques des bactéries Gram (+) et Gram (-) [6].....408

Tableau VI.2 Classification de *Staphylococcus aureus* 410

Tableau VI.3 Classification de *Pseudomonas aeruginosa* [19].....412

Tableau VI.4 Classification de *Proteus mirabilis* [25]. 414

Tableau VI.5 Classification de *Klebsiella pneumoniae* [29] 416

Tableau VI.6 Position systématique de *Candida albicans* [37].....417

Tableau VI.7 Classification *d'Escherichia coli* [43].....419

Tableau VI.8 Classification de *Bacillus subtilis* [48]. 421

Tableau VI.9 Diamètres des zones d'inhibition (ZOI) en mm des nanoparticules synthétisées vis-à-vis des bactéries étudiées. 428

Tableau VI.10 Concentration minimale inhibitrice (CMI) des nanoparticules de $MgFe_2O_4$ vis-à-vis des différentes souches microbiennes investies 434

Tableau VI.11 Concentration minimale inhibitrice (CMI) et bactéricide (CMB) des NPs de $MgFe_2O_4$ 438

Tableau VI.12 Espèces réactives d'oxygène [117,118]. 442

Tableau VI.13 Dosage-réponse de l'activité antioxydante des nanoferrites 450

Tableau VI. 14 Concentration efficace médiane (EC_{50}) relative 452

Tableau VI.15 Analyse comparative bibliographique 455

Tableau VI.16 Méthodes utilisées pour étudier l'activité anti-inflammatoire. 461

Tableau VI.17 Évolution de l'œdème induit par la carraghénane chez les souris, en présence des composés testés (moyenne ± écart-type) 465

Liste des équations

Chapitre I : Synthèse bibliographique

(Eq.I.1) 33
(Eq.I.2) 33
(Eq.I.3) 33
(Eq.I.4) 33
(Eq.I.5) 33
(Eq.I.6) 33
((Eq.I.7) 33
(Eq.I.8) 34
(Eq.I.9) 34
((Eq.I.10) 42
(Eq.I.11) 42
(Eq.I.12) 42
(Eq.I.13) 42
(Eq.I.14) 42
(Eq.I.15) 42
((Eq.I.16) 43
(Eq.I.17) 43
(Eq.I.18) 43
(Eq.I.19) 43
(Eq.I.20) 43
(Eq.I.21) 43
(Eq.I.22) 43
(Eq.I.23) 45
((Eq.I.24) 45
(Eq.I.25) 45
(Eq.I.26) 47
(Eq.I.27) 47
(Eq.I.28) 48
(Eq.I.29) 48
(Eq.I.30) 48
(Eq.I.31) 48
(Eq.I.32) 49
(Eq.I.33) 49
(Eq.I.34) 49
(Eq.I.35) 49
(Eq.I.36) 49

Liste des tableaux

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analyse

(Eq.II.1) 66
(Eq.II.2) 67
(Eq.II.3) 67
(Eq.II.4) 68
(Eq.II.5) 73
(Eq.II.6) 78
(Eq.II.7) 105
(Eq.II.8) 106
(Eq.II.9) 107
(Eq.II.10) 107

Chapitre III : Caractérisations des nanoferrites spinelles

(Eq.III.1) 151
(Eq.III.2) 151
(Eq.III.3) 151
(Eq.III.4) 151
(Eq.III.5) 151
(Eq.III.6) 155
(Eq.III.7) 157

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles pour production d'hydrogène

(Eq.IV.1) 233
(Eq.IV.2) 233
(Eq.IV.3) 233
(Eq.IV.4) 233
(Eq.IV.5) 233
(Eq.IV.6) 233
(Eq.IV.7) 235
(Eq.IV.8) 245
(Eq.IV.9) 245
(Eq.IV.10) 284

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles pour production d'hydrogène

(Eq.V.1) 309
(Eq.V.2) 309
(Eq.V.3) 309
(Eq.V.4) 309
(Eq.V.5) 309
(Eq.V.6) 309

Liste des tableaux

(Eq.V.7) 309
(Eq.V.8) 309
(Eq.V.9) 309
(Eq.V.10) 309
(Eq.V.11) 309
(Eq.V.12) 309
(Eq.V.13) 309
(Eq.V.14) 309
(Eq.V.15) 309
(Eq.V.16) 309
(Eq.V.17) 309
(Eq.V.18) 309
(Eq.V.19) 309
(Eq.V.20) 309
(Eq.V.21) 310
(Eq.V.22) 310
((Eq.V.23) 310
((Eq.V.24) 315
(Eq.V.25) 315
(Eq.V.26) 315
(Eq.V.27) 315
(Eq.V.28) 316
(Eq.V.29) 316
(Eq.V.30) 316
(Eq.V.31) 316
(Eq.V.32) 316
(Eq.V.33) 316
(Eq.V.34) 316
(Eq.V.35) 316
(Eq.V.36) 316
(Eq.V.37) 316
(Eq.V.38) 330
(Eq.V.39) 336
(Eq.V.40) 336
(Eq.V.41) 336
(Eq.V.42) 339
(Eq.V.43) 340
(Eq.V.44) 340
(Eq.V.45) 340
(Eq.V.46) 340
(Eq.V.47) 346
(Eq.V.48) 346
(Eq.V.49) 347
(Eq.V.50) 347
(Eq.V.51) 347

Liste des tableaux

(Eq.V.52) 347
(Eq.V.53) 348
(Eq.V.54) 348
(Eq.V.55) 354
(Eq.V.56) 357
(Eq.V 57) 357
(Eq.V.58) 357
(Eq.V.59) 357
(Eq.V. 60) 357

Introduction générale

Introduction générale

Face aux défis croissants dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et de la technologie, la recherche de solutions innovantes et durables est devenue plus urgente que jamais. Le progrès industriel rapide, bien qu'il ait permis de réaliser de nombreuses avancées, a également contribué à l'aggravation des problèmes de pollution environnementale et de l'épuisement des ressources naturelles. Ce constat a poussé les scientifiques et les spécialistes à intensifier leurs efforts pour développer de nouveaux matériaux et technologies capables de suivre cette transformation massive, tout en respectant les exigences de durabilité et d'efficacité [1–3].

Parmi les innovations clés, la nanotechnologie s'est imposée comme un outil prometteur pour relever les défis contemporains, grâce à sa capacité à manipuler la matière au niveau atomique et moléculaire. Cette caractéristique confère aux nanomatériaux des propriétés physiques et chimiques uniques, impossibles à obtenir avec des matériaux traditionnels. Cette technologie a ouvert de nouvelles perspectives dans divers domaines, notamment la technologie environnementale [4], les énergies renouvelables [5], la médecine [6], la catalyse chimique [7] l'électronique [8] et bien d'autres domaines.

Au cours de la dernière décennie, les matériaux nanométriques ont gagné une grande crédibilité en raison des propriétés améliorées qui dépendent directement de la forme et de la taille des nanoparticules, entraînant ainsi un développement rapide des concepts et des technologies nanométriques, avec un impact profond sur les industries vitales et les technologies modernes [9,10].

La nanotechnologie est aujourd'hui considérée comme l'une des plus grandes réalisations de l'ère scientifique moderne. Elle a permis aux chercheurs de concevoir des structures nanométriques uniques dotées de propriétés physiques et chimiques sans précédent, révolutionnant ainsi des applications cruciales comme l'énergie propre, le traitement environnemental, les applications médicales et la catalyse chimique, grâce à la possibilité de contrôler de manière ciblée les propriétés au niveau nanométrique [11–17].

Parmi les matériaux nanométriques qui ont attiré une attention considérable, les nanoferrites spinelles se distinguent comme des matériaux multifonctionnels, grâce à leur structure cristalline de type spinelle (MFe_2O_4). Cette structure permet de disposer les cations de manière

ajustable, modifiant ainsi les propriétés magnétiques, électriques et physiques en fonction des besoins.

Le remplacement des cations dans la structure, comme par exemple Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, ou Zn^{2+}, permet d'adapter les propriétés des matériaux selon l'application visée [18–21].

Ces matériaux présentent des caractéristiques importantes telles qu'une perméabilité magnétique élevée [22], une stabilité chimique [23] et thermique [23], une résistance électrique [24] et une grande surface spécifique, les rendant idéaux pour des applications variées telles que la catalyse chimique [25], le traitement des eaux polluées [26], le stockage d'énergie [27], la délivrance de médicaments [28], ainsi que la fabrication d'appareils électroniques et médicaux [29]

Plusieurs méthodes ont été développées pour la synthèse des ferrites nano particules, dont la coprécipitation [30], le sol-gel [31], la synthèse assistée par ultrasons [32], la décomposition forcée, la pyrolyse laser [33], le broyage mécanique [34], la synthèse par plasma [35], la synthèse hydrothermale/solvothermale [36], ainsi que des méthodes hybrides/innovantes telles que la synthèse verte (biosynthèse) [37], l'utilisation d'extraits végétaux comme agents réducteurs/gélifiants [38].

Le choix de la méthode dépend de l'application finale (photocatalyse, hyperthermie, capteurs, stockage H_2, etc.). Les traitements post-synthèse (calcination, frittage, recuit) jouent aussi un rôle fondamental sur les propriétés finales.

Cependant, la méthode sol gel auto-combustion reste l'une des plus efficaces pour produire des nanoferrites homogènes et de haute qualité, en raison de son contrôle précis sur la taille cristalline, la pureté et la distribution des cations [26,39,40].

Les nanoferrites sont considérées comme des matériaux nanométriques aux propriétés magnétiques élevées, ce qui leur confère une large gamme d'applications [41].

Dans le domaine de l'électronique miniature, les nanoferrites sont utilisées pour améliorer les performances des composants des dispositifs magnétiques tels que les transformateurs et les capteurs magnétiques, ce qui améliore le stockage des données et fournit des solutions innovantes aux problèmes liés à l'efficacité magnétique [42]. Elles sont également utilisées dans la fabrication d'aimants permanents, tels que les ferrites de cobalt ($CoFe_2O_4$), qui sont utilisés dans les moteurs électriques et les radios en raison de leur forte puissance magnétique

et de leur stabilité thermique [43]. Dans les applications biomédicales, les nanoferrites ont prouvé leur grande efficacité dans la délivrance ciblée des médicaments. Grâce à leur capacité à interagir avec les tissus cibles et à les diriger en utilisant des champs magnétiques externes, les nanoferrites peuvent délivrer les médicaments directement aux sites pathologiques tels que les cellules cancéreuses, ce qui réduit les effets secondaires et augmente l'efficacité du traitement [44]. Elles ont également été utilisées dans le traitement par hyperthermie magnétique, où les cellules cancéreuses sont chauffées à l'aide de particules magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique alternatif, ce qui aide à détruire les tumeurs sans affecter les tissus sains [45]. De plus, les nanoferrites sont utilisées en imagerie par résonance magnétique (IRM) comme agents de contraste pour améliorer la précision de l'imagerie, et dans le dépistage médical pour détecter des maladies telles que le cancer, car elles aident à améliorer la sensibilité et la sélectivité dans le diagnostic des maladies [46]. De plus, les nanoferrites possèdent une haute biocompatibilité, ce qui les rend adaptées à une utilisation dans les applications médicales, et leur capacité de guidage utilisant des champs magnétiques permet un accès précis aux sites cibles et améliore les résultats du traitement [47]. Ces applications montrent que les nanoferrites spinelles sont des matériaux prometteurs offrant des solutions innovantes et impactantes dans de nombreux domaines, ouvrant ainsi la voie à davantage de recherches et de développements futurs.

Partant de ce constat, cette thèse vise à concevoir, préparer et évaluer les performances de certains nanoferrites spinelles multi-élémentaires, modifiées avec du cobalt, du nickel, du magnésium et du zinc, préparées par la méthode sol gel auto-combustion.

L'objectif est d'évaluer leurs performances dans un large éventail d'applications intégrées, incluant la production d'hydrogène, le traitement des eaux polluées, ainsi que des applications biologiques telles que l'activité antioxydante, l'activité antimicrobienne et les activités anti-inflammatoires.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche scientifique menée dans notre laboratoire, qui se concentre sur le développement, la caractérisation et l'exploitation des matériaux nanostructures fonctionnels, en particulier les nanoferrites spinelles dont leurs reconnues pour leurs propriétés multifonctionnelles sont reconnues. Dans cette optique, notre travail porte sur la synthèse, la fonctionnalisation et l'évaluation de ces nanoferrites, en mettant particulièrement

l'accent sur leur performance dans des systèmes hybrides intégrant le plasma, la lumière UV, et les processus d'oxydation avancée.

Ce travail est structuré en six chapitres complémentaires :

- Le premier chapitre propose une revue bibliographique approfondie, présentant le contexte général de la nano technologie, les caractéristiques structurales et fonctionnelles des ferrites spinelles, leurs méthodes de synthèse ainsi que différentes applications.
- Le deuxième chapitre décrit en détail les protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des nanoferrites, ainsi que les techniques de caractérisation employées (DRX, MEB-EDS, VSM, Raman, IRTF etc.), permettant de déterminer la structure, la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation du colorant AG25 à travers deux systèmes distincts : un système hybride combinant l'eau activée par plasma (PAW), la lumière UV et les nanoferrites, et un autre basé sur l'activation du persulfate par les mêmes nano catalyseurs. Une comparaison de l'efficacité de ces systèmes est menée afin d'évaluer leur capacité de décoloration et de traitement des polluants organiques.
- Le quatrième chapitre aborde la valorisation énergétique des nanoferrites à travers la production d'hydrogène par méthanolyse, en analysant l'effet des paramètres opératoires tels que la masse catalytique, la température et la concentration en méthanol sur le rendement en hydrogène.
- Le cinquième chapitre revient sur les processus d'activation du persulfate via les ferrites, en approfondissant les mécanismes réactionnels, les performances catalytiques, et les cinétiques impliquées dans la dégradation des composés organiques.
- Le sixième chapitre s'ouvre sur les applications biologiques et médicales potentielles des nanoferrites synthétisés. Il met en évidence leur activité antimicrobienne contre différentes souches bactériennes, leur potentiel oxydatif, ainsi que leur efficacité dans l'inhibition de certaines réponses inflammatoires, démontrant ainsi leur aptitude à être intégrés dans des solutions thérapeutiques innovantes.

Introduction générale

L’ensemble de ces chapitres contribue à mieux comprendre la relation entre la composition chimique, la structure nanométrique et la réactivité fonctionnelle des ferrites spinelles, et ouvre des perspectives prometteuses pour leur utilisation dans des technologies propres, durables et multidisciplinaires.

La thèse se termine par une présentation complète des résultats les plus importants obtenus, ainsi que des suggestions futures pour améliorer la préparation et l'application des nanoferrites dans divers domaines, renforçant ainsi leur rôle dans la fourniture de solutions innovantes et durables pour relever les défis environnementaux, industriels et médicaux.

Références de l'introduction générale

[1] N. Ahmad, L. Youjin, S. Žiković, Z. Belyaeva, The effects of technological innovation on sustainable development and environmental degradation: Evidence from China, Technol Soc 72 (2023) 102184. https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2022.102184

[2] P. Söderholm, The green economy transition: the challenges of technological change for sustainability, Sustainable Earth 3 (2020). https://doi.org/10.1186/s42055-020-00029-y

[3] N. Mughal, A. Arif, V. Jain, S. Chupradit, M.S. Shabbir, C.S. Ramos-Meza, R. Zhanbayev, The role of technological innovation in environmental pollution, energy consumption and sustainable economic growth: Evidence from South Asian economies, Energy Strategy Reviews 39 (2022) 100745. https://doi.org/10.1016/j.esr.2021.100745

[4] G. Ali Mansoori, T.R. Bastami, A. Ahmadpour, Z. Eshaghi, Environmental application of nanotechnology, Annual Review of Nano Research (2008) 439–493. https://doi.org/10.1142/9789812790248_0010

[5] E. Serrano, G. Rus, J. Garcia-Martinez, Nanotechnology for sustainable energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2373–2384. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.003

[6] A. Haleem, M. Javaid, R.P. Singh, S. Rab, R. Suman, Applications of nanotechnology in medical field: a brief review, Global Health Journal 7 (2023) 70–77. https://doi.org/10.1016/j.glohj.2023.02.008

[7] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine, Molecules 25 (2019) 112. https://doi.org/10.3390/molecules25010112

[8] Payal, P. Pandey, Role of nanotechnology in electronics: A review of recent developments and patents, Recent Pat Nanotechnol 16 (2022) 45–66. http://dx.doi.org/10.2174/1872210515666210120114504

[9] P.K. Dikshit, J. Kumar, A.K. Das, S. Sadhu, S. Sharma, S. Singh, P.K. Gupta, B.S. Kim, Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations, Catalysts 11 (2021) 902. https://doi.org/10.3390/catal11080902

[10] H.M. Saleh, A.I. Hassan, Synthesis and characterization of nanomaterials for application in cost-effective electrochemical devices, Sustainability 15 (2023) 10891. https://doi.org/10.3390/su151410891

[11] K.A. Altammar, A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges, Front Microbiol 14 (2023) 1155622. https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622

[12] Y. Wang, C. Pan, W. Chu, A.K. Vipin, L. Sun, Environmental remediation applications of carbon nanotubes and graphene oxide: Adsorption and catalysis, Nanomaterials 9 (2019) 439. https://doi.org/10.3390/nano9030439

[13] Y. Yan, J.S. Du, K.D. Gilroy, D. Yang, Y. Xia, H. Zhang, Intermetallic nanocrystals: syntheses and catalytic applications, Advanced Materials 29 (2017) 1605997. https://doi.org/10.1002/adma.201605997

[14] M.Z. Al Mahmud, A concise review of nanoparticles utilized energy storage and conservation, J Nanomater 2023 (2023) 5432099. https://doi.org/10.1155/2023/5432099

[15] X. Ma, Y. Tian, R. Yang, H. Wang, L.W. Allahou, J. Chang, G. Williams, J.C. Knowles, A. Poma, Nanotechnology in healthcare, and its safety and environmental risks, J Nanobiotechnology 22 (2024) 715. https://doi.org/10.1186/s12951-024-02901-x

[16] J. Yang, B. Hou, J. Wang, B. Tian, J. Bi, N. Wang, X. Li, X. Huang, Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater, Nanomaterials 9 (2019) 424. https://doi.org/10.3390/nano9030424

[17] H. Saleem, S.J. Zaidi, Developments in the application of nanomaterials for water treatment and their impact on the environment, Nanomaterials 10 (2020) 1764. https://doi.org/10.3390/nano10091764

[18] H. Patil, synthesis of Ni-Co nano ferrite using sol-gel method. International Journal of Mathematics and Physical Sciences Research, (2019). ISSN 2348-5736.

[19] P. Sharma Gagan Kumar Bhargava Sumit Bhardwaj Indu Sharma Editors, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials Engineered Ferrites and Their Applications, n.d. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2583-4

[20] I. Sharma, E. Garg, A Review on Nanoferrites in Biomedical Applications, International Journal of Basic and Applied Sciences 11 (2022) 16–25. http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.27151.25760

[21] A. Thakur, P. Thakur, S.M.P. Khurana, Synthesis and Applications of Nanoparticles, Springer Nature, 2022. https://doi.org/10.1007/978-981-16-6819-7

[22] J.L. Snoek, Conférence sur les propriétés magnétiques des ferrites, Journal de Physique et Le Radium 12 (1951) 228–238. https://doi.org/10.1051/jphysrad:01951001203022800

[23] F. Fakhry, E. Shaheen, H. El-Dosoky, T.M. Meaz, M. Mubark, R. El-Shater, Elastic and magnetic characteristics of nano-spinel ferrite $Co_{0.5}Mg_xCu_{0.5-x}Fe_2O_4$, Sci Rep 14 (2024). https://doi.org/10.1038/s41598-024-74484-4

[24] M. Raghasudha, D. Ravinder, P. Veerasomaiah, Electrical resistivity studies of Cr doped Mg nano-ferrites, Materials Discovery 2 (2015) 50–54. https://doi.org/10.1016/j.md.2016.05.001

[25] S.K. Dutta, M. Akhter, J. Ahmed, M.K. Amin, P.K. Dhar, Synthesis and catalytic activity of spinel ferrites: A brief review, Biointerface Res Appl Chem 12 (2022) 4399–4416. https://doi.org/10.33263/BRIAC124.43994416.

[26] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8

[27] K. Malaie, M.R. Ganjali, Spinel nano-ferrites for aqueous supercapacitors; linking abundant resources and low-cost processes for sustainable energy storage, J Energy Storage 33 (2021) 102097. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102097

[28] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, T.T. Nkambule, B.B. Mamba, Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity, Materials Science and Engineering: C 107 (2020) 110314. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314

[29] T. R. Tatte, A Review on Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis Methods and Applications, International Journal of Science and Research (IJSR) 12 (2023) 605–608. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145

[30] A. Saremi, S.M. Mirkazemi, A. Sazvar, H. Rezaie, Controlling magnetic and surface properties of cobalt ferrite nanoparticles: A comparison of co-precipitation and solvothermal synthesis methods, Solid State Sci 148 (2024) 107432. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107432

[31] A.R. Malik, M.H. Aziz, M. Atif, M.S. Irshad, H. Ullah, T.N. Gia, H. Ahmed, S. Ahmad, T. Botmart, Lime peel extract induced $NiFe_2O_4$ NPs: Synthesis to applications and oxidative

stress mechanism for anticancer, antibiotic activity, Journal of Saudi Chemical Society 26 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101422

[32] S. Mandizadeh, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, Effects of the $NiFe_2O_4$ nanoadditive on the performance and emission characteristics of diesel engines: Ultrasonic green synthesis by T3 hormone, RSC Adv 11 (2021) 27701–27713. https://doi.org/10.1039/D1RA04581D

[33] F. Dumitrache, I. Morjan, C. Fleaca, A. Badoi, G. Manda, S. Pop, D.S. Marta, G. Huminic, A. Huminic, L. Vekas, Highly magnetic Fe_2O_3 nanoparticles synthesized by laser pyrolysis used for biological and heat transfer applications, Appl Surf Sci 336 (2015) 297–303. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.098

[34] Y. Cao, H. Qin, X. Niu, D. Jia, Simple solid-state chemical synthesis and gas-sensing properties of spinel ferrite materials with different morphologies, Ceram Int 42 (2016) 10697–10703. https://doi.org/10.1002/ejic.200900146

[35] M. Shabani, E. Saebnoori, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, H.R. Bakhsheshi-Rad, Novel synthesis of nickel ferrite magnetic nanoparticles by an in-liquid plasma, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 32 (2021) 10424–10442. https://doi.org/10.1007/s10854-021-05698-9

[36] J. Kurian, M.J. Mathew, Structural, optical and magnetic studies of $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method, J Magn Magn Mater 451 (2018) 121–130. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.124

[37] W. Zhou, W. He, S. Zhong, Y. Wang, H. Zhao, Z. Li, S. Yan, Biosynthesis and magnetic properties of mesoporous Fe_3O_4 composites, J Magn Magn Mater 321 (2009) 1025–1028. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.10.007

[38] M.R. Ansari, A. Kem, P. Agrohi, P.K. Mallick, P. Rao, K.R. Peta, Structural, optical, magnetic and anti-bacterial properties of green synthesized spinel zinc ferrite by microwave-assisted method, Mater Chem Phys 301 (2023) 127641. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127641

[39] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, S. Daoui, K. Sabri, A. Bouchama, A. Caglar, H. Kivrak, A. Addou, Magnesium-doped Cobalt ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) as high-performance catalysts for Hydrogen generation via $NaBH_4$ methanolysis, Mater Res Bull 189 (2025). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113461.

Références de l'introduction générale

[40] A. Belhaine, F. Abdelmalek, A. Rais, K. Taibi, A. Addou, Synthesis and Characterization of Nano-$CoFe_2O_4$ Ferrite: Application to the Adsorption of AG25 Dye in Aqueous Solution, Int J Environ Res 16 (2022). https://doi.org/10.1007/s41742-022-00405-w

[41] M.K. Shobana, Nanoferrites in biosensors – A review, Materials Science and Engineering: B 272 (2021). https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115344

[42] Z. Mahhouti, H. El Moussaoui, T. Mahfoud, M. Hamedoun, M. El Marssi, A. Lahmar, A. El Kenz, A. Benyoussef, Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Cobalt Ferrite Nanoparticles, 2019. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01863-3

[43] B. Abraime, K. El Maalam, L. Fkhar, A. Mahmoud, F. Boschini, M. Ait Tamerd, A. Benyoussef, M. Hamedoun, E.K. Hlil, M. Ait Ali, A. El Kenz, O. Mounkachi, Influence of synthesis methods with low annealing temperature on the structural and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanopowders for permanent magnet application, J Magn Magn Mater 500 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166416

[44] S. Gautam, V. Thakur, N. Goyal, Nanoferrites as drug carriers in targeted drug delivery applications, Applications of Nanostructured Ferrites (2023) 161–178. https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18874-9.00016-3

[45] S. Perveen, J.A. Baig, S.T.H. Sherazi, S. Memon, K. Akhtar, S. Hussain, F. Abbasi, Green Synthesis of Electroactive Magnesium Ferrite Nanoparticles for the Selective Determination of Mefenamic Acid in Blood, Pharmaceutical Products, and Wastewater, Anal Lett (2024). https://doi.org/10.1080/00032719.2024.2413455

[46] A. Essyed, Les nanoparticules de $MnFe_2O_4$ superparamagnétiques pour la nano-médecine, n.d. https://theses.hal.science/tel-03510165v1

[47] E.M. Materón, C.M. Miyazaki, O. Carr, N. Joshi, P.H.S. Picciani, C.J. Dalmaschio, F. Davis, F.M. Shimizu, Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review, Applied Surface Science Advances 6 (2021) 100163. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100163

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction

Avec l'accélération des innovations scientifiques dans les domaines de la technologie et de l'environnement, les matériaux nanoscopiques sont devenus des éléments clés dans le développement de solutions efficaces et durables. Parmi ces matériaux, les ferrites spinelles, telles que $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$, se distinguent comme une option prometteuse en raison de leurs structures cristallines spinelles et de leurs propriétés novatrices, notamment leurs caractéristiques magnétiques, optiques et électriques. Ces propriétés bien établies ont attiré une attention considérable pour des applications avancées, incluant le traitement des polluants environnementaux, le catalyseur chimique, ainsi que des usages biologiques, médicaux et électromécaniques [1–3].

Ce chapitre présente un aperçu des caractéristiques remarquables de plusieurs types de ferrites spinelles et de leur rôle dans la catalyse chimique. Il met également en lumière des techniques modernes telles que la photocatalyse et le plasma à arc glissant, qui contribuent de manière significative à améliorer l'efficacité de l'élimination des polluants organiques. En analysant l'interaction entre ces techniques et les matériaux nanoscopiques, l'objectif est de montrer le potentiel considérable de ces matériaux dans l'amélioration du traitement des polluants environnementaux, en particulier, les colorants industriels qui représentent un défi environnemental majeur [4–6]. L'utilisation des réactions d'oxydation avancée, par activation des matériaux nanoscopiques à l'aide de rayonnements ultraviolets ou de plasma, offre des outils puissants pour traiter les polluants organiques de manière efficace et rapide. Ces caractéristiques font des ferrites spinelles, sous leurs différentes formes, un choix privilégié pour le développement de solutions environnementales innovantes, favorisant les recherches futures dans divers domaines.

I.1 Généralité sur les nanoferrites

I.1.1 Définition

Les nanoferrites représentent une révolution scientifique dans le domaine des matériaux nanométriques. C'est un matériau magnétique appartenant à la famille des céramiques, combinant une structure cristalline avec des propriétés physiques et chimiques remarquables. Composé d'oxyde de fer associé à des éléments métalliques tels que le cobalt, le magnésium ou le zinc, la nanoferrite se distingue par ses propriétés magnétiques élevées, alliant efficacité élevée et polyvalence fonctionnelle. Grâce à sa taille nanométrique inférieure à 100 nm, la

nanoferrite offre un rapport surface/volume élevé, renforçant ainsi son activité chimique et magnétique. Ces caractéristiques importantes la placent en tête des matériaux de choix pour diverses applications. Ce matériau novateur continue de repousser les limites de l'innovation les secteurs cités précédemment, ouvrant la voie à de nouvelles opportunités technologiques [7,8].

I.1.2 Structure des nanoferrites

Les ferrites présentent quatre structures cristallines principales : (grenat, hexagonal, orthorhombique et spinelle). Cette diversité structurelle dépend de la taille et de la charge des ions métalliques qui équilibrent la charge des ions oxygène et de leur arrangement cristallin.

I.1.2.1 Les Ferrites grenats

Les ferrites grenat sont un type de ferrites présentant une structure cristalline complexe. Ils ont une composition chimique générale $A_3B_2(BO_4)_3$ où A représenté généralement un ion trivalent de terre rare comme Y^{3+}, Gd^{3+}, Ce^{3+} ou d'autres ions de terres rares, et B est souvent un ion trivalent comme Fe^{3+}. La formule générale de ce type de ferrites peut s'écrire $Me_3Fe_5O_{12}$. Ce sont des matériaux ferroélectriques et ferrimagnétiques. Ils sont largement utilisés dans les dispositifs micro-ondes, les isolateurs magnétiques, les circulateurs, comme milieux actifs dans les lasers à l'état solide, employés dans la recherche sur les ondes de spin et les dispositifs magnéto-optiques [9].

Ces ferrites grenat cristallisent dans le système cubique (groupe d'espace Ia 3d, n° 230), leur maille élémentaire contenant huit unités formulaires (soit 160 atomes). Les atomes se répartissent sur des sites cristallographiques spécifiques :

- 96 ions O^{2-} forment le réseau d'oxygènes coordonnant les cations métalliques
- 24 sites dodécaédriques (c) pour les ions terres rares R^{3+}
- 16 sites tétraédriques (a)
- 24 sites octaédriques (d) pour les ions Fe^{3+}

Des ions métalliques de transition, comme le vanadium (V^{5+}) et le calcium (Ca^{2+}), peuvent remplacer les ions principaux tels que l'yttrium ou le fer dans ces positions, permettant ainsi de modifier les propriétés des ferrites [8].

I.1.2.2 Les ferrites hexagonales

Les ferrites hexagonales (de formule générale $MFe_{12}O_{19}$, où M = Ba, Sr, Pb, etc.) cristallisent dans une structure hexagonale compacte de type magnétoplombite (groupe d'espace $P6_3/mmc$, n° 194). Leur maille élémentaire contient 64 atomes, répartis comme suit :

- 2 atomes de M^{2+} (en sites 2a)
- 24 atomes de Fe^{3+} répartis sur des sites octaédriques (12k, $4f_2$, 2b), tétraédriques ($4f_1$) et bipyramidaux trigonaux (2a)
- 38 atomes d'oxygène en positions interstitielles.

Cette architecture confère des propriétés magnétiques anisotropes marquées, avec une aimantation élevée et une forte coercitivité, exploitées en électronique haute fréquence (isolateurs microondes) et en magnétisme permanent. La substitution des cations M ou Fe permet de moduler leurs performances.

Grâce à leur capacité à garder leur aimantation même sous des champs magnétiques hostiles, les ferrites hexagonales, sont utilisées pour fabriquer des aimants permanents ultra-stables. Une fois magnétisés, ils résistent aux changements. C'est cette robustesse qui les rend parfaits pour des aimants durables ! C'est pour ça qu'on les retrouve partout, des moteurs électriques aux haut-parleurs !

I.1.2.3 Les ferrites spinelles

Les ferrites spinelles, parfois appelées ferrites cubiques en raison de leur arrangement cristallin cubique, sont parmi les types les plus courants de ferrites. Elles présentent une structure similaire à celle des minéraux spinelles comme le $MgAl_2O_4$, dont l'arrangement cristallin a été déterminé par Bragg [10] et Nishikawa en 1915 [11]. Ces matériaux appartiennent à la classe des ferrites possédant une structure spinelle et sont classés dans le groupe d'espace Fd3m (numéro 227 dans les références internationales). Ils se caractérisent par une formule chimique générale MFe_2O_4 où M représente un ion métallique divalent tel que (Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}…). Les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), ce qui permet la formation de sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques sont représentés par la lettre A, tandis que les sites octaédriques sont représentés par la lettre B. La cellule unitaire de la structure spinelle est composée de 32 ions O^{2-} et de 24 cations métalliques répartis sur 64 sites tétraédriques. Parmi ces sites, seulement 8 sont occupés par les ions

métalliques, entourés de quatre ions oxygène. En outre, il existe 32 sites octaédriques, dont 16 sont occupés par des ions métalliques, entourés de six ions oxygène [12,13] .
La Figure I.1 montre la structure cristalline typique du spinelle et la distribution des ions dans la cellule unitaire [14].

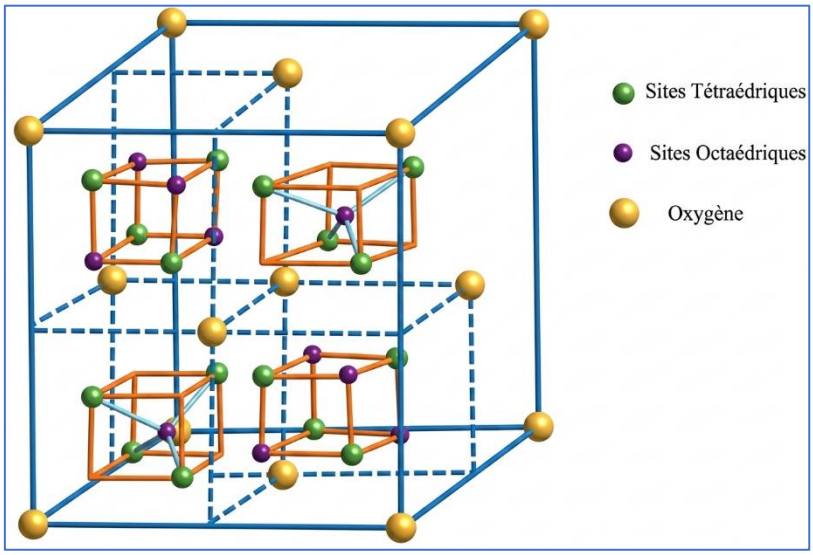

Figure I.1 Structure des ferrites spinelles [14]

I.1.3 Différents types ferrites spinelles

Les ferrites spinelles ont été classées en trois catégories principales en fonction de la distribution des cations métalliques dans les sites (A) et (B), selon la formule $(M_{1-t}\,Fe)^{A}\,[M_t\,Fe_{2-t}]^{B}\,O_4$, où t représente le degré d'inversion cationique. Ce paramètre est lié à la nature des ions métalliques (M^{2+}), à la méthode de synthèse, ainsi qu'à l'effet du recuit sur la distribution des cations.

I.1.3.1 Ferrites spinelles normales

Les ferrites spinelles normales sont un type de ferrites où les cations divalents (M^{2+}) occupent les sites tétraédriques (A), tandis que les ions trivalents (Fe^{3+}) occupent les sites octaédriques (B). Ce type de distribution est dû au fait que le rayon de l'ion Fe^{3+} est plus grand que celui de l'ion M^{2+}, ce qui le fait préférer les sites octaédriques plus spacieux, tandis que les sites tétraédriques restent occupés par les ions M^{2+}. Dans ces ferrites, le degré d'inversion cationique (t) est nul, ce qui signifie que les ions Fe^{3+} ne transitent pas des sites (B) vers les sites (A). Ces ferrites sont représentées par la formule chimique $(M)^{A}[Fe_2]^{B}O_4$. Parmi les exemples les plus

connus de ferrites spinelles normales, on trouve la ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) et la ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$) [15].

I.1.3.2 Ferrite spinelle inverse

Dans les ferrites spinelles inverses, les ions divalents (M^{2+}) présentent une forte affinité pour les sites octaédriques [B]. La moitié des ions trivalents (Fe^{3+}) occupe les sites tétraédriques (A), tandis que l'autre moitié se trouve sur les sites octaédriques [B] en cohabitation avec les ions M^{2+}. La structure peut être représentée par la formule chimique $(Fe^{3+})^A[M^{2+}Fe^{3+}]^BO_4$, correspondant à un degré d'inversion (t) égal à 1. Ce type de ferrites est largement répandu, avec des exemples bien connus tels que $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ [15,16].

I.1.3.3 Ferrite spinelle mixe ou intermédiaire

Le spinelle mixte est un type de ferrite présentant des caractéristiques intermédiaires entre le spinelle normal et le spinelle inverse, où les ions M^{2+} et Fe^{3+} occupent simultanément les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) représentée comme suit : $(M_{1-t}^{2+}Fe_t^{3+})^A[M_t^{2+}Fe_{2-t}^{3+}]^BO_4$. Le degré d'inversion t représente la proportion de cations distribués entre ces sites, et varie entre 0 et 1. Par exemple, dans le cas du spinelle de manganèse ($MnFe_2O_4$), le degré d'inversion t = 0,2, ce qui indique une distribution mixte des ions entre les sites tétraédriques et octaédriques telle que : $(Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2})^A[Mn^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,8}]^BO_4$.

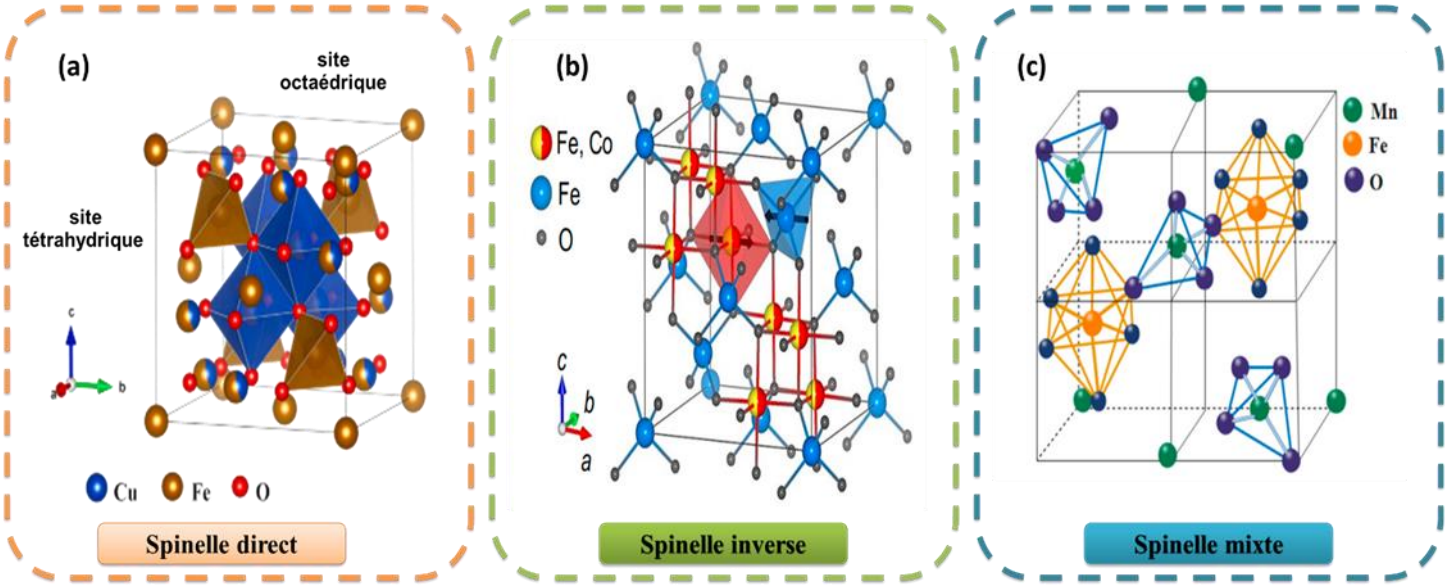

Figure I.2 Structures des spinelles (a) direct ($CuFe_2O_4$), (b) inverse ($CoFe_2O_4$) et (c) mixte ($MnFe_2O_4$) [15,16]

I.1.4 Propriétés des nanoferrites spinelles

I.1.4.1 Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle sont principalement liées au transfert de charges entre les ions au sein du matériau, par plusieurs mécanismes

- **Transfert interatomique :** les charges peuvent se déplacer entre les anions et les cations (transitions p-d) ou entre les cations eux-mêmes (transitions d-d), ce qui entraîne une large absorption de lumière.
- **Transfert intra-atomique :** le transfert des charges se produit au sein du même ion (transitions d-d), mais ce mécanisme est valable uniquement dans certains cas, comme l'effet des champs autour des ions.
- **Défauts cristallins :** des défauts tels que des lacunes ou des impuretés dans le cristal peuvent former des centres colorés en modifiant les niveaux d'énergie des ions ou des atomes, ce qui modifie les longueurs d'onde absorbées et, par conséquent, affecte la couleur du matériau [17].

I.1.4.2 Propriétés magnétiques

Dans les matériaux à structure spinelle, une propriété appelée "ferrimagnétisme" peut se manifester à certaines températures. Ce phénomène résulte de l'occupation des sites cristallins, dits tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh), par des cations métalliques aux propriétés magnétiques [18]. Ces propriétés dépendent du type de cations métalliques et de leur distribution sur les différents sites à l'intérieur du cristal. Le ferrimagnétisme a été largement étudié par Néel [19], qui a expliqué que ce phénomène dans les oxydes spinelles résulte des interactions entre les moments magnétiques des cations situés sur les sites Oh et Td. Ces interactions, appelées interactions AB, sont responsables du ferrimagnétisme. En revanche, les interactions entre les cations sur les mêmes sites (AA ou BB) sont négligeables. Lorsque la température descend à 0 K, les moments magnétiques des cations sur les sites A et B sont complètement opposés l'un à l'autre [20].

I.1.4.3 Propriétés électriques

La résistance des ferrites spinelles est influencée par leur composition chimique, et elle peut varier de valeurs très faibles (10^{-2} Ω·cm) à des valeurs très élevées (plus de 10^{11} Ω·cm). Les ferrites à faible résistance contiennent des ions fer de deux états d'oxydation (Fe^{3+}et Fe^{2+})

occupant les mêmes sites cristallographiques. Ce mélange valence favorise la conduction électronique par effet de saut (hoping mechanism), tout en maintenant leurs propriétés isolantes à haute fréquence. Cette amélioration résulte des interactions entre les ions à l'intérieur de la ferrite. Van Uitert [21] a également souligné que les ferrites qui présentent une bonne conductivité électrique à basses fréquences possèdent toujours une capacité d'isolation électrique élevée.

I.1.4.4 Propriétés optoélectroniques

Les oxydes des métaux de transition (OMT), y compris les oxydes de type spinelle, se caractérisent par des propriétés électroniques et optiques étroitement liées à leur structure électronique. Cette structure est composée de la bande de valence (BV), constituée d'orbitales d'oxygène pleines ($2p^6$), et de la bande de conduction (BC), qui contient des orbitales vides des cations métalliques (3d).

La séparation entre ces deux bandes est une zone énergétique appelée la bande interdite (Band Gap), qui détermine les propriétés conductrices du matériau. Les matériaux semi-conducteurs peuvent présenter deux types de bandes interdites : directe et indirecte. Les différences entre ces deux types résident dans la manière dont les niveaux d'énergie sont alignés entre la bande de valence et la bande de conduction [22] .

- **Gap direct**

Dans les matériaux semi-conducteurs à bande interdite directe, les niveaux d'énergie de la bande de valence correspondent aux niveaux d'énergie de la bande de conduction, permettant ainsi un transfert direct des électrons entre ces deux bandes et une émission efficace de lumière. Ces caractéristiques rendent les matériaux à bande interdite directe idéaux pour des applications telles que l'éclairage et la fabrication de lasers [23]

- **Gap indirect**

Dans les matériaux à bande interdite indirecte, les niveaux d'énergie de la bande de valence ne sont pas alignés avec ceux de la bande de conduction. Par conséquent, le transfert des électrons nécessite une interaction avec des phonons (vibrations du réseau cristallin), ce qui entraîne un processus moins efficace et plus lent par rapport aux matériaux à bande interdite directe. La conductivité électrique de ces matériaux peut être améliorée par l'augmentation de la température ou par l'ajout d'impuretés. Ils peuvent également devenir conducteurs lorsqu'ils

sont exposés à la lumière, ce qui leur confère des propriétés de photoconductivité [24,25]. La figure I.3 illustre la différence entre les bandes interdites directes et indirectes

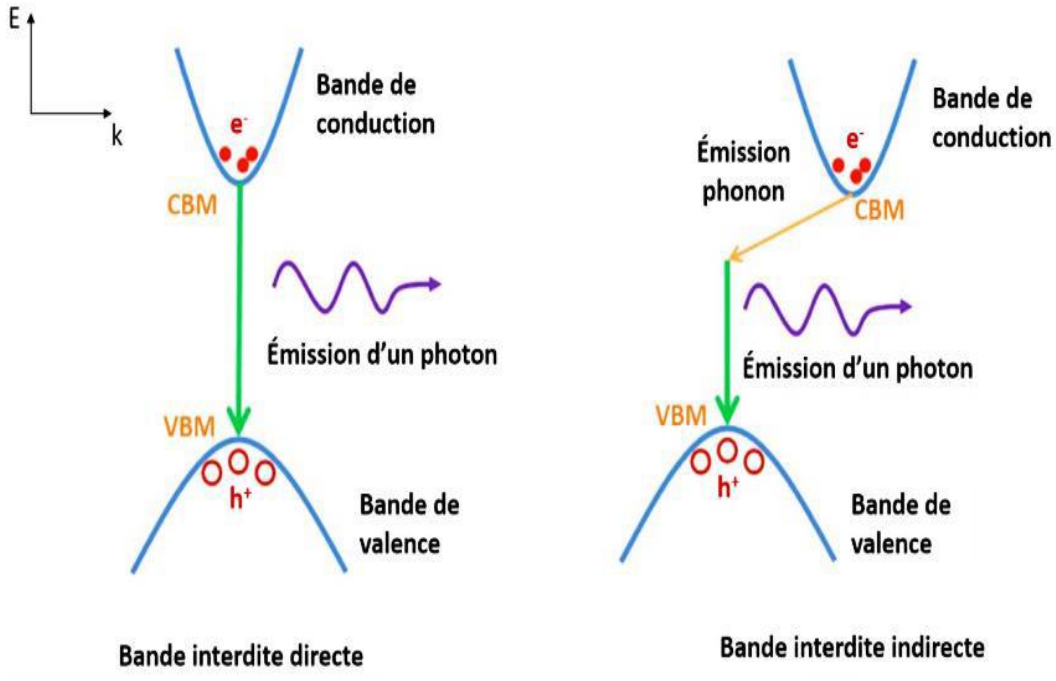

Figure I.3 Semi-conducteurs à bande interdite directe et indirecte.

I.1.5 Domaine d'application des nanoferrites spinelles

Les nanoferrites, grâce à leurs propriétés magnétiques, chimiques et structurelles, sont des matériaux très polyvalents avec de nombreuses applications dans divers domaines (figure I.4), y compris les secteurs biologique, environnemental, médical et électrochimique. Parmi ces applications, on peut citer :

I.1.5.1 Application biomédicale

Les nanoparticules magnétiques sont des outils efficaces dans de nombreuses applications biomédicales, telles que la délivrance ciblée de médicaments, l'hyperthermie magnétique, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la libération contrôlée de médicaments, la thérapie cellulaire et la réparation des tissus. Elles sont également utilisées pour la détection de l'oxygène réactif dans des échantillons biologiques, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour le diagnostic et le traitement médical avancé [26–28].

I.1.5.2 Applications électrochimiques

Les nanoferrites spinelles présentent des propriétés électrochimiques telles que la bonne conductivité électrique, une stabilité chimique élevée et la capacité à catalyser des réactions chimiques. Ces caractéristiques les rendent idéales pour des applications telles que les supercondensateurs et les batteries lithium-ion [29–31].

I.1.5.3 Applications biologiques

Les nanoferrites spinelles possèdent plusieurs propriétés biologiques bénéfiques, telles que des effets antibactériens, anti-inflammatoires et antioxydants. Ces caractéristiques les rendent efficaces dans le traitement des infections, l'accélération de la cicatrisation des plaies, ainsi que dans la lutte contre certaines cellules cancéreuses. De plus, les nanoferrites spinelles sont étudiées pour leur capacité à transporter des médicaments de manière ciblée [32–34].

I.1.5.4 Applications environnementales

Les nanoferrites spinelles sont utilisées dans le traitement des eaux usées en raison de leurs propriétés catalytiques et adsorbantes. Elles permettent l'élimination efficace des polluants organiques et inorganiques, tels que les métaux lourds et les colorants, en favorisant des réactions de dégradation et d'adsorption. Ces matériaux sont intégrés dans des systèmes avancés tels que l'oxydation photocatalytique pour améliorer la qualité de l'eau et réduire l'impact environnemental des eaux usées [35–37].

I.1.5.5 Applications des énergies renouvelables

Les nanoferrites sont utilisées dans diverses applications liées aux énergies renouvelables, telles que le catalyseur dans les processus de méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) et de séparation de l'eau (Water Splitting) pour la production d'hydrogène. Ces procédés permettent d'améliorer l'efficacité et de réduire les coûts de production de l'hydrogène, contribuant ainsi au développement de technologies énergétiques durables et efficaces. Ces applications représentent un progrès important vers l'innovation dans les énergies propres et la réduction de la dépendance aux sources d'énergie traditionnelles [39,40].

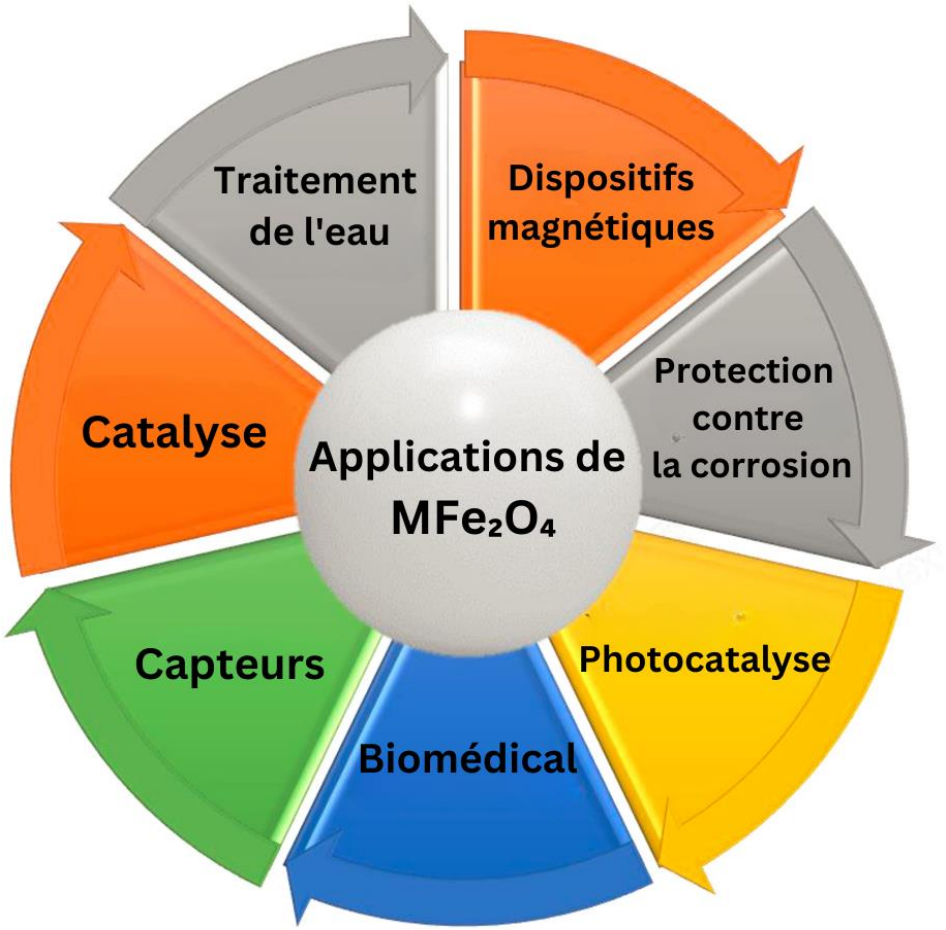

Figure I.4 Applications des MFe_2O_4

I.1.6 Méthodes de synthèse de nanoferrites spinelles

La méthode de synthèse joue un rôle essentiel dans l'obtention des caractéristiques souhaitées des nanoparticules, en termes de structure, de pureté, de stabilité et de surface spécifique. Actuellement, plusieurs méthodes sont utilisées pour la synthèse des nanoparticules, telles que les méthodes physiques, chimiques et physico-chimiques, chacune ayant ses avantages et inconvénients [38,39].

De plus, certaines recherches utilisent des méthodes biologiques pour la fabrication de nanoferrites spinelles [40]. Ces méthodes peuvent être regroupées en deux grandes catégories (tableau I.1): l'approche "top-down" (de haut en bas) et l'approche "bottom-up" (de bas en haut).

Tableau I.1 Comparaison entre les deux approches

Critère	Top-down (de haut en bas)	Bottom-up (de bas en haut)
Point de départ	Réduire la taille d'un matériau massif pour obtenir des structures nanométriques	Assembler des atomes ou des molécules pour former des structures plus grandes
Techniques utilisées	Broyage, gravure, lithographie	Synthèse chimique, autoassemblage
Précision	Contrôle limité à l'échelle atomique	Contrôle précis à l'échelle atomique
Avantages	Compatible avec les technologies de fabrication existantes	Moins de défauts comparés à l'approche top-down
Défis	Peut introduire des défauts dans les structures nanométriques	Plus complexe et nécessite des conditions expérimentales strictes
Exemples	- Fabrication de circuits intégrés via gravure. - Mécanosynthèse pour produire des nanoparticules à partir de matériaux massifs.	- Synthèse de nanoparticules d'or par réduction chimique. - Autoassemblage de molécules organiques pour former des structures nanométriques.

a) Top-down (de haut en bas)

- **Définition**

L'approche top-down consiste à partir d'un matériau massif (ou macroscopique) et à le réduire en taille pour obtenir des structures nanométriques ou microscopiques. Cela implique souvent des techniques de découpe, de gravure ou de broyage.

b) Bottom-up (de bas en haut)

- **Définition**

L'approche bottom-up consiste à assembler des atomes, des molécules ou des nanoparticules pour construire des structures plus grandes, en partant de l'échelle atomique ou moléculaire. Cela implique souvent des techniques d'autoassemblage, de synthèse chimique ou de croissance contrôlée.

La figure I.5 présente une comparaison entre les méthodes de préparation descendante et ascendante, en mettant l'accent sur les points clés de chacune d'entre elles, tels que les techniques utilisées, la précision, les avantages et les défis.

En résumé :

- Top-down (de haut en bas) : Partir d'un matériau massif et le réduire en taille.
- Bottom-up (de bas en haut) : Assembler des atomes ou des molécules pour construire des structures plus grandes.

Ces deux approches sont complémentaires et sont utilisées en fonction des objectifs

I.1.6.1 Elaboration selon l'approche 'Top-down'

L'approche descendante repose sur la conversion de matériaux de grande taille en structures nanométriques. Ce processus se réalise en réduisant des fragments métalliques ou leurs oxydes à des tailles allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Selon cette approche, il existe deux principales méthodes largement utilisées pour synthétiser des ferrites spinelles nanométriques par réduction de taille : la méthode mécanique et la méthode céramique [41].

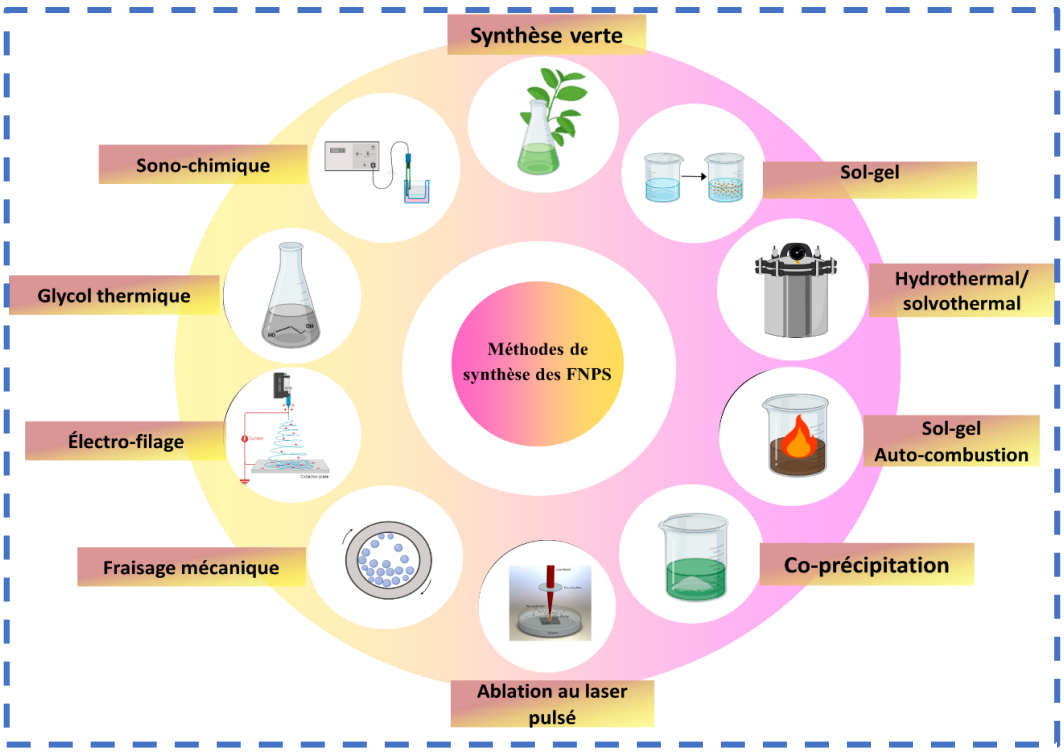

Figure I.5 Différentes méthodes utilisées pour la synthèse des FNPs

I.1.6.1.1 La méthode mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une méthode de synthèse des nanoparticules, qui repose sur la réduction de la taille des particules à l'échelle nanométrique par un procédé de broyage à haute énergie. Ce processus est généralement réalisé à l'aide de broyeurs à billes, de broyeurs à vibrations ou de broyeurs à boulets planétaires. L'objectif est de réduire les particules de poudre d'une taille initiale de 1 à 50 mμ à une taille nanométrique allant de 1 à 100 nm. Les poudres sont placées dans un récipient fermé avec des billes en acier et sont ensuite soumises à un mouvement énergique. Ce mouvement entraîne des déformations dans le matériau et l'usure mécanique des particules, un processus répétitif jusqu'à l'obtention de la taille désirée [42]. La mécanosynthèse présente plusieurs avantages, dont la capacité de produire de grandes quantités de nanoparticules adaptées à des applications industrielles. Cependant, cette méthode comporte aussi des inconvénients notables, comme la contamination des nanoparticules pendant le processus de broyage, ainsi que la difficulté de contrôler la forme et la distribution de la taille des particules. De plus, la chaleur générée par la collision entre les billes et les parois du récipient peut constituer un problème. Pour minimiser ce phénomène, il est recommandé de procéder à une mécanosynthèse par étapes, en alternant entre les phases de broyage et de repos, ce qui allonge le temps nécessaire pour obtenir le produit final souhaité. Des études menées par Zhang et al [43] ont permis de démontrer la préparation de nanoparticules de $NiFe_2O_4$ et de nickel hydraté, ainsi que de l'hydroxyde de sodium, à l'aide d'une mécanosynthèse planétaire. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la température de frittage, de 750°C à 800°C, entraînait une augmentation de la taille des nanoparticules, qui variait entre 35 et 85 nm à 750°C, et de 40 à 130 nm à 800°C. Par ailleurs, il a été observé que le passage de 750°C à 800°C favorisait l'augmentation de la saturation magnétique, passant de 33,4 $emu \cdot g^{-1}$ à 42,7 $emu \cdot g^{-1}$, bien que la coercivité ait diminué de 143,2 à 116,6 Oe [44]. La mécanosynthèse est donc une méthode efficace pour la préparation de nanoparticules spinelles, en particulier pour des applications magnétiques, bien qu'il soit nécessaire de tenir compte de ses limitations, telles que la contamination et la difficulté de contrôler les propriétés des produits finis.

I.1.6.1.2 La méthode céramique

La méthode céramique, également connue sous le nom de réaction à l'état solide [45], est une technique traditionnelle largement utilisée dans l'industrie. Cette méthode consiste à mélanger des oxydes métalliques, à les broyer finement, puis à chauffer le mélange à des températures

comprises entre 500 et 2000°C, ce qui permet à la matière d'atteindre la structure cristalline souhaitée. Elle se distingue par sa capacité à produire une variété de matériaux à faible coût et à l'aide de techniques simples. Cependant, cette méthode présente des défis, notamment la nécessité de températures élevées, la difficulté à contrôler précisément l'homogénéité structurelle et la taille des particules. Dans une étude récente, Cao et al [46] ont utilisé la méthode de céramique pour synthétiser des composés MFe_2O_4 où Me = Fe, Co, Ni, Mg, Cd, Zn destinés à des applications avancées, telles que les capteurs de gaz [47].

I.1.6.2 Synthèse par approche 'Bottom-up

L'approche ascendante repose sur la construction de structures nanométriques à partir de petites unités telles que des atomes ou des molécules. Cela se fait en assemblant ces unités de manière organisée pour former des matériaux nanométriques. Parmi les principales méthodes largement utilisées dans cette approche pour la préparation des ferrites spinelles nanométriques, on trouve la chimie douce, qui inclut des techniques telles que la coprécipitation, l'auto-combustion sol gel, la méthode sol-gel, ainsi que la méthode hydrothermale et la méthode verte. Dans la suite, nous détaillerons quelques-unes des méthodes les plus couramment utilisées dans notre laboratoire.

I.1.6.2.1 La méthode de coprécipitation

La méthode de coprécipitation est une technique courante et efficace pour la préparation des nanoparticules. Elle consiste à précipiter des sels métalliques à partir d'une solution aqueuse à l'aide d'une base telle que l'hydroxyde de sodium pour augmenter le pH et ainsi favoriser la précipitation des métaux. Dans cette méthode, des solutions aqueuses contenant un mélange de métaux de transition à valence bivalente et trivalente (comme le fer et le cuivre) sont mélangées dans des rapports molaires spécifiques, avec le fer trivalent souvent utilisé comme source de métaux trivalents. La solution est ensuite agitée et parfois chauffée pour assurer une précipitation homogène des composés. Après la précipitation, les produits obtenus sont soigneusement lavés afin d'éliminer toute trace d'impuretés puis séchés et calcinés à des températures élevées, variant de 500 à 1000°C, afin de les convertir en ferrites nanométriques. Cette méthode est considérée comme simple et économique, permettant de produire des particules de taille et de forme uniformes. Cependant, l'un des principaux inconvénients de cette méthode est la perte de stœchiométrie due à la différence de solubilité entre les composés, ce qui nécessite un contrôle précis du pH pour assurer une précipitation exacte. De plus, un

traitement thermique supplémentaire est nécessaire pour garantir l'obtention des nanoparticules souhaitées et améliorer leurs propriétés. Malgré ces inconvénients, la méthode de coprécipitation est privilégiée dans de nombreuses applications de recherche et industrielles, car elle permet de produire de grandes quantités de poudres nanométriques, y compris des ferrites spinelles utilisées dans des applications biologiques, et présente l'avantage de pouvoir contrôler facilement la taille et la forme des nanoparticules. Cette méthode a été utilisée pour préparer de nombreuses nanoparticules d'oxydes de fer, telles que les ferrites spinelles, y compris celles liées à leurs applications biologiques [48].

I.1.6.2.2 La méthode sol-gel

La technique sol-gel (solution-gélification) est l'une des méthodes innovantes et couramment utilisée pour la synthèse de nanoferrites de tailles nanométriques, pouvant atteindre environ 8 nm [49–51].

Le processus commence par la préparation d'une solution colloïdale stable (sol) contenant des particules. Les précurseurs chimiques, tels que les sels métalliques, sont dissous dans un solvant approprié. Au fur et à mesure que les particules interagissent avec le solvant, la solution se transforme progressivement en un état semi-solide appelé gel, constitué d'un réseau tridimensionnel retenant une quantité importante de solvant. Le gel est ensuite soumis à un processus de "vieillissement" qui renforce les liaisons structurelles et élimine l'excès de solvant pour améliorer la densité et la structure. Le gel est séché afin de retirer le solvant résiduel, tout en contrôlant soigneusement le processus pour éviter les fissures et préserver la structure poreuse souhaitée. Des techniques telles que le séchage supercritique sont utilisées pour produire des aérogels à haute porosité. Enfin, le gel séché est soumis à une calcination à haute température pour éliminer les résidus organiques et favoriser la cristallisation du matériau. Les paramètres de température et de durée de la calcination sont adaptés en fonction de la nature du matériau et des propriétés ciblées. La technique sol-gel offre un contrôle précis sur la taille des particules, leur homogénéité et assure une cristallinité de qualité. Cependant, elle présente des inconvénients, notamment le coût élevé des précurseurs et un temps relativement long pour la formation du gel. Il convient de noter que cette méthode est largement décrite dans la littérature pour la synthèse des nanoferrites spinelles [44].

I.1.6.2.3 La méthode sol-gel auto-combustion

Cette méthode s'avère être efficace et économique en termes de consommation d'énergie pour la préparation des composés nanométriques de type spinelle, car elle ne nécessite pas de températures élevées. Cette technique repose sur l'utilisation de sels métalliques oxydants et d'un agent de combustion (carburant) comme éléments clés dans le processus de combustion.

- **Principe**

La méthode sol-gel auto-combustion repose sur la transformation d'une solution aqueuse contenant des sels métalliques et un carburant organique en une matière solide par un processus de gélification, suivi d'une combustion. Cela conduit à la formation d'un produit de grande taille et à surface étendue. Des matériaux tels que les nitrates métalliques (sels métalliques oxydants) et des carburants comme l'acide oxalique ou l'urée sont couramment utilisés dans ce processus. L'acide citrique est un réactif fréquemment utilisé dans cette méthode, car il possède une forte capacité de chélation des ions métalliques et se décompose à des températures relativement basses, ce qui le rend idéal pour la préparation des oxydes des métaux de transition. Dans la phase initiale de la préparation, une solution aqueuse est utilisée pour disperser uniformément les réactifs, améliorant ainsi leur réactivité et contribuant à obtenir un mélange homogène. Le carburant organique joue un rôle intéressant dans cette synthèse, en formant des complexes avec les ions métalliques, empêchant ainsi la précipitation de composés hydroxylés. Le processus de combustion est considéré comme une réaction d'oxydo-réduction thermique, dans laquelle l'énergie libérée par la réaction exothermique entre l'oxydant et le réducteur est suffisamment élevée pour produire des particules fines du matériau résultant [49–51].

- **Avantages de la méthode sol-gel auto-combustion**

La technique de combustion par sol-gel présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes, notamment :

- Un processus à faible coût et à faible température de traitement.
- Un meilleur contrôle des proportions chimiques (stœchiométrie).
- La taille cristalline des poudres oxydées est systématiquement à l'échelle nanométrique.

- La possibilité de préparer des oxydes multi composants monophasés avec une grande surface spécifique [52].

❖ **Limites de la méthode sol-gel par auto-combustion**

Malgré les nombreux avantages de cette méthode, certaines limitations peuvent en réduire l'efficacité, notamment :

- La contamination par des résidus carbonés, l'agglomération des particules, et le contrôle limité de la morphologie des particules.
- Le risque de réactions de combustion violentes, nécessitant des conditions de production spécifiques [52]

I.1.6.2.4 Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale est une technique efficace utilisée pour la fabrication de matériaux nanométriques par des réactions hétérogènes à haute température et pression à l'intérieur d'un autoclave en utilisant un solvant aqueux. Cette méthode permet de produire des matériaux nanométriques purs, homogènes et stables, ce qui la rend appropriée pour la formation de structures cristallines variées telles que des films, des nanoparticules et des cristaux individuels. Cette méthode se distingue par la possibilité de contrôler la forme et la taille des particules en utilisant des agents ajoutés, comme les acides gras servant d'agents tensioactifs pour éviter l'agglomération des particules pendant la réaction. Cependant, elle nécessite une connaissance précise des propriétés des matériaux de départ, telles que la solubilité des sels métalliques, et les exigences de sécurité liées à l'utilisation d'autoclaves [53,54]. Dans une étude menée par Medantchi et al. [55], des particules nanométriques sphériques de ferrite de magnésium ($MgFe_2O_4$) ont été produites avec des tailles variant entre 8,2 et 14,9 nm. Les sources initiales utilisées étaient des nitrates de fer et de magnésium, et l'éthanol a été utilisé comme solvant. Le mélange a été chauffé dans un autoclave à 190°C pendant 16 heures, puis lavé et séché pour obtenir les particules nanométriques finales. Yang et al [56] ont démontré la possibilité de produire des nanoparticules de ferrite de magnésium dopées au zinc et au cobalt ($Mg_xZn_{0,8-x}Co_{0,2}Fe_2O_4$ en utilisant des sources initiales telles que $MgCl_2$,$6H_2O$, $CoCl_2$,6HO, $FeCl_3$,$6H_2O$ et $ZnCl_2$). Le mélange a été chauffé à 250°C pendant 6 heures, puis lavé et séché pour obtenir des particules homogènes de forme quasi quadratique, mesurant entre 11,4 et 16,6 nm. Dans une étude ultérieure, Sargazi et al [57] ont produit des nanoparticules de ferrite d'étain ($SnFe_2O_4$) dans des conditions similaires. Les résultats ont montré que les particules

obtenues étaient de forme sphérique, avec une taille variante entre 15 et 50 nm, ce qui souligne la flexibilité de la méthode pour fabriquer divers matériaux nanométriques. Malgré ces avantages, la nécessité d'équipements spécialisés rend cette méthode difficile à appliquer dans certains cas, en particulier pour les applications à grande échelle.

I.2 Techniques de traitement par les procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.1 Généralités

Les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent l'une des méthodes contemporaines les plus prisées pour le traitement des eaux contaminées. Ils reposent sur la génération de radicaux hautement réactifs, notamment les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$), caractérisés par un potentiel d'oxydation élevé (E° = 2,8 V/ENH) et produits dans des conditions modérées, telles que la température ambiante. Grâce à leurs propriétés élevées, les radicaux hydroxyles se classent parmi les agents oxydants les plus efficaces pour la dégradation des contaminants dans les eaux. Leur choix repose sur des critères fondamentaux : ils sont non toxiques, peu corrosifs pour les équipements, ne génèrent pas de pollution secondaire, sont relativement faciles à manipuler et offrent un bon compromis économique. Cependant, ces procédés présentent des limites, notamment leur coût parfois élevé, les précautions de sécurité requises face à l'utilisation de substances hautement réactives, ainsi que la nécessité d'une source d'énergie dans certaines configurations [58]. Les POA peuvent être subdivisés en six catégories principales selon les mécanismes de production des radicaux hydroxyles [59] :

- ✓ **Oxydation chimique homogène :** ce groupe inclut des procédés tels que la réaction Fenton, l'utilisation d'ozone en milieu alcalin ou la combinaison ozone-peroxyde d'hydrogène (O_3/H_2O_2)
- ✓ **Photolyse homogène induite par rayonnement UV :** les rayons UV décomposent le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone en solution homogène pour libérer les radicaux réactifs.
- ✓ **Photocatalyse hétérogène :** cette méthode utilise des semi-conducteurs, comme le TiO_2 ou le ZnO, activés par une source lumineuse, pour initier des réactions chimiques de surface.
- ✓ **Dissociation radiative :** des rayons ionisants à haute énergie (ex. : rayons gamma) induisent la formation de radicaux tels que ($^{\bullet}HO$) ou d'électrons libres (e^{-}).

- ✓ **Oxydation électrochimique :** ce procédé inclut des techniques comme l'électro-Fenton ou l'oxydation directe de l'eau sur une électrode anodique.
- ✓ **Procédés combinés électriques et acoustiques :** les décharges électriques à haute tension (plasma) ou les ultrasons sont employés pour générer des radicaux réactifs.

Le Tableau.I.2 renferme les principales réactions chimiques liées aux différents POA

Bien que hautement efficaces pour minéraliser les polluants complexes, ces procédés voient leur efficacité modulée par les conditions opératoires (concentration en oxydant, intensité UV, pH, température) et la nature des contaminants. De surcroît, la composition du milieu aqueux peut affecter négativement le rendement, en raison de l'interaction des radicaux hydroxyles avec des espèces organiques ou inorganiques compétitrices [60]. Nous décrivons ci-après les deux procédés d'oxydation avancée utilisés dans le cadre de notre étude : la photocatalyse et le plasma non thermique à arc glissant (Glidarc).

Tableau I.2 Procédés d'oxydation avancée et leurs réactions associées

Procédé	Réaction(s)
1. Fenton et photo-Fenton	Fenton : $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow {}^{\bullet}HO + OH^- + Fe^{3+}$ Photo-Fenton : $H_2O_2 + Fe^{2+} + UV \rightarrow {}^{\bullet}HO + OH^- + Fe^{3+}$
2. Photocatalyse	$TiO_2 + h\nu\,(UV) \rightarrow e^- + h^+$ $h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + H^+$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ (superoxyde)
3. Ozonation (O_3)	$O_3 + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + O_2$ $O_3 + UV \rightarrow O_2 + O(^1D) \rightarrow {}^{\bullet}HO$
4. Sonochimie (Ultrasons)	Cavitation acoustique $\rightarrow {}^{\bullet}HO + H^{\bullet}$
5. Radiolyse (Rayonnement ionisant)	H_2O + rayonnement $\rightarrow {}^{\bullet}HO + H^{\bullet} + e^-_{eq}$
6. Plasma (Décharge électrique)	Plasma $\rightarrow {}^{\bullet}HO, O_3$, UV, etc.
7. Électro-oxydation	Anode : $H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + H^+ + e^-$

Les POA sont des méthodes puissantes pour la dégradation des polluants, chacune ayant ses avantages et inconvénients. Le choix du processus dépend des conditions spécifiques (type de polluant, coût, disponibilité des ressources, etc.…). Le Tableau I.3 résume les principaux avantages et inconvénients des POA.

Tableau I.3 Tableau comparatif des POA

POA	Source d'énergie	Espèces réactives	Avantages	Inconvénients
Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+}$	$^{\bullet}HO$	Simple, efficace	Nécessite du Fe^{2+}, pH contrôlé
Photo-Fenton	$H_2O_2+Fe^{2+}+UV$	$^{\bullet}HO$	Plus efficace que Fenton	Coût énergétique (UV)
Photocatalyse	UV+ semi-conducteur	$^{\bullet}HO$,	Utilise la lumière solaire	Efficacité limitée sous lumière visible
Ozonation	O_3 (+ UV optionnel)	$^{\bullet}HO$, O_3	Très efficace, pas de sous-produits nocifs	Coût élevé de production d'ozone
Sonochimie	Ultrasons	$^{\bullet}HO$, $H^{\bullet}$	Pas de produits chimiques	Coût énergétique élevé
Radiolyse	Rayonnement ionisant	$^{\bullet}HO$, $H^{\bullet}$, e^{-}_{aq}	Très efficace	Coût et sécurité (rayonnement)
Plasma	Décharge électrique	$^{\bullet}HO$, O_3, UV	Polyvalent, efficace	Coût énergétique, complexité
Électro-oxydation	Courant électrique	$^{\bullet}HO$ (à l'anode)	Pas de produits chimiques	Coût énergétique, encrassement des électrodes

I.2.2 La photocatalyse

La photocatalyse est l'une des technologies les plus prometteuses et innovantes pour le traitement de l'eau, offrant une solution efficace et durable pour la dégradation des polluants organiques et inorganiques. Elle est souvent désignée comme "la technologie de traitement de l'eau du 21eme siècle". De nombreuses études et revues ont été publiées concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse. La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation des semi-conducteurs par une radiation lumineuse. Ce mécanisme accélère la réaction photochimique par l'interaction entre les paires électron-trou et les produits organiques adsorbés sur la surface des semi-conducteurs. Le processus global de traitement de l'eau par photocatalyse peut être divisé en cinq étapes successives [61].

1. **Transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du catalyseur**

   Cette étape initiale implique la diffusion des polluants (organiques ou inorganiques) présents dans la solution aqueuse vers la surface du photocatalyseur. L'efficacité de ce transfert dépend de facteurs tels que la concentration des réactifs, l'agitation du milieu et la taille des particules catalytiques.

2. **Adsorption d'au moins un réactif sur la surface du catalyseur**

   Une fois à proximité de la surface, les molécules de polluants sont adsorbées sur les sites actifs du catalyseur. Ce phénomène est influencé par les propriétés de surface du matériau (surface spécifique, porosité, charge de surface) et les interactions chimiques entre les réactifs et le catalyseur.

3. **Réactions dans la phase adsorbée**

   Sous l'effet d'un rayonnement lumineux approprié, des paires électron-trou (e^-/h^+) sont générées au sein du semi-conducteur. Ces porteurs de charge initient des réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur, entraînant la dégradation des polluants adsorbés en produits intermédiaires ou finaux. Les radicaux libres, en particulier les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$), jouent un rôle clé dans ces processus

4. **Désorption et élimination des produits intermédiaires et finaux**

   Après les réactions de surface, les produits de dégradation (intermédiaires ou finaux) sont désorbés de la surface du catalyseur. Cette étape est importante pour éviter l'empoisonnement du catalyseur et maintenir son activité sur de longs cycles de traitement.

5. **Transfert des produits de la surface vers la phase liquide**

   Enfin, les produits désorbés sont rejetés dans la phase liquide, où ils peuvent être éliminés par des méthodes complémentaires (filtration, précipitation, etc.). Cette étape clôt le cycle photocatalytique et permet la régénération des sites actifs du catalyseur pour de nouveaux cycles de réaction. Lorsque le catalyseur photocatalytique est exposé à un rayonnement lumineux d'énergie égale ou supérieure à sa bande interdite (gap énergétique), les électrons situés dans la bande de valence sont excités et migrent vers la bande de conduction. Ce phénomène génère des paires électron-trou (e^-/h^+). Ces espèces chargées jouent un rôle central dans les mécanismes photocatalytiques. Après l'excitation, plusieurs réactions clés se produisent à la surface du catalyseur :

- **Réaction des électrons avec l'oxygène moléculaire**

  Les électrons de la bande de conduction (e^-) réagissent avec l'oxygène dissous (O_2) pour former des radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet-}$). Ces radicaux sont des espèces réactives de l'oxygène (ROS) très oxydantes.

- **Réaction des trous avec l'eau ou les groupes hydroxyle**

  Les trous (h^+) de la bande de valence oxydent les molécules d'eau (H_2O) ou les ions hydroxyle (OH^-) adsorbés à la surface du catalyseur, produisant des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$).

Ces espèces réactives ($O_2^{\bullet-}$, $^{\bullet}HO$) jouent un rôle principal dans les réactions d'oxydation photocatalytique. Elles attaquent les contaminants organiques adsorbés à la surface du catalyseur, provoquant leur dégradation progressive en composés intermédiaires puis en molécules simples et non toxiques, telles que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Par exemple, le radical hydroxyle ($^{\bullet}HO$) réagit avec les composés organiques pour initier une série de réactions d'oxydation, conduisant à leur minéralisation complète. De plus, les radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) peuvent réagir avec l'eau pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), une autre espèce réactive qui participe activement à la dégradation des polluants. Le peroxyde d'hydrogène peut ensuite se décomposer en radicaux hydroxyles supplémentaires, renforçant ainsi l'efficacité du processus photocatalytique [62].

I.2.2.1 Mécanismes fondamentaux de la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques impliquent une série de processus interdépendants, décrits par les équations suivantes [63] :

1. **Excitation du photocatalyseur**

   Sous l'effet d'un rayonnement lumineux d'énergie suffisante ($h\nu \geq Eg$, où Eg est la bande interdite du semi-conducteur, un électron (e^-) est excité de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), laissant derrière lui un trou (h^+) :

$$\mathbf{Cat + h\nu \rightarrow e^-_{(BC)} + h^+_{(BV)}} \qquad \textbf{(I. 1)}$$

2. **Recombinaison des porteurs de charge** :

$$e^- + h^+ \rightarrow \textbf{recombinaison} \qquad \textbf{(Eq.I.1)}$$

Une fraction des électrons (e^-) et des trous (h^+) générés subit une recombinaison radiative ou non radiative, libérant de l'énergie sous forme de chaleur ou de photons (lumière), sans contribuer aux réactions photocatalytiques :

$$e^- + h^+ \rightarrow \textbf{énergie thermique/lumineuse} \qquad \textbf{(Eq.I.2)}$$

3. **Formation des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$)**

Les trous (h^+) oxydent les molécules d'eau (H_2O) ou les ions hydroxyle (OH^-) adsorbés à la surface du catalyseur, générant des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) :

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + H^+ \qquad \textbf{(Eq.I.3)}$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow {}^{\bullet}HO \qquad \textbf{(Eq.I.4)}$$

4. **Oxydation directe des polluants organiques**

Les trous (h^+) peuvent également oxyder directement les composés organiques (D) adsorbés à la surface du catalyseur :

$$h^+ + D \rightarrow D^+ \qquad \textbf{(Eq.I.5)}$$

5. **Oxydation des polluants par les radicaux hydroxyles**

Les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) réagissent avec les polluants organiques (D) pour les dégrader en composés oxydés ($D_{oxydé}$) :

$$^{\bullet}HO + D \rightarrow D_{oxydé} \qquad \textbf{(Eq.I.6)}$$

6. **Formation des radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet -}$)**

Les électrons (e^-) réagissent avec l'oxygène moléculaire (O_2) pour former des radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) :

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \textbf{((Eq.I.7)}$$

7. **Formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)**

Les radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) peuvent réagir avec les radicaux hydroperoxyle ($HO_2^{\bullet}$)

et des protons (H^+) pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de l'oxygène moléculaire (O_2) :

$$\mathbf{O_2^{\bullet -} + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2} \qquad \textbf{(Eq.I.8)}$$

8. **Décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles**

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut être réduit par les électrons (e^-) pour générer des radicaux hydroxyles supplémentaires ($^{\bullet}HO$) :

$$\mathbf{H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}HO} \qquad \textbf{(Eq.I.9)}$$

I.2.2.2 Caractéristiques fondamentales des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs sont des matériaux capables de déclencher des réactions chimiques sous l'effet de la lumière. Leur efficacité repose sur plusieurs propriétés clés, dont les plus importantes sont :

1. **Activité sous irradiation lumineuse** :

Un photocatalyseur doit être capable d'absorber la lumière dans une gamme de longueurs d'onde appropriée, généralement dans le domaine de l'ultraviolet (UV) ou du visible. Cette absorption induit l'excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), générant des paires électron-trou (e^-/h^+). Ces porteurs de charge sont essentiels pour initier les réactions photocatalytiques [63].

2. **Bande interdite (gap énergétique)** :

La bande interdite (Eg) du matériau détermine l'énergie minimale des photons qu'il peut absorber. Par exemple :

- Les matériaux comme le TiO_2 (anatase, Eg≈3,2 eV) absorbent principalement dans l'UV.
- Les matériaux à bande interdite plus étroite, comme le CdS (Eg≈2,4 eV), le g-C_3N_4 (Eg≈2,7 eV) ou certaines nanoferrites (Eg≈1,5-2 eV) peuvent absorber dans le visible. Les photocatalyseurs actifs sous lumière visible possèdent des gaps ≤ 2 eV, tandis que ceux activés par UV présentent généralement des gaps > 2,5 eV. Ces valeurs sont, bien entendu, approximatives [63].

3. **Stabilité chimique et photochimique** :

   Un bon photocatalyseur doit être stable sous irradiation, résistant à la photo-corrosion ou à la dégradation chimique. Par exemple, le TiO_2 est très stable, contrairement à des matériaux comme le CdS, qui peuvent se dégrader sous irradiation prolongée [63].

4. **Efficacité de séparation des porteurs de charge** :

   Pour maximiser l'efficacité photocatalytique, il est important de minimiser la recombinaison des paires électron-trou. Cela peut être réalisé en modifiant le matériau (par dopage, création de défauts, ou formation d'hétérojonctions) pour favoriser la séparation des charges [63].

5. **Surface spécifique élevée et sites actifs accessibles** :

   Une surface spécifique élevée augmente le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption des réactifs et la génération des espèces réactives. Les matériaux nanostructures (nanoparticules, nano-feuillets, etc.) sont souvent privilégiés pour cette raison [63].

6. **Capacité à générer des espèces réactives** :

   Le photocatalyseur doit être capable de générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS), telles que les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) et les radicaux superoxyde **(**$O_2^{\bullet-}$), qui jouent un rôle central dans l'oxydation des polluants [63]..

Le mécanisme photocatalytique est un processus complexe mais efficace pour la dégradation des polluants organiques. Il repose sur la génération et la séparation des porteurs de charge, suivies de réactions d'oxydation et de réduction qui conduisent à la minéralisation des contaminants. Ce processus est influencé par des facteurs tels que la structure du catalyseur, la longueur d'onde de la lumière, et les conditions réactionnelles (pH, température, concentration en oxygène).

La figure I.6 présente le principe de la photocatalyse et met en évidence le rôle des espèces réactives de l'oxygène dans la dégradation des polluants organiques [64].

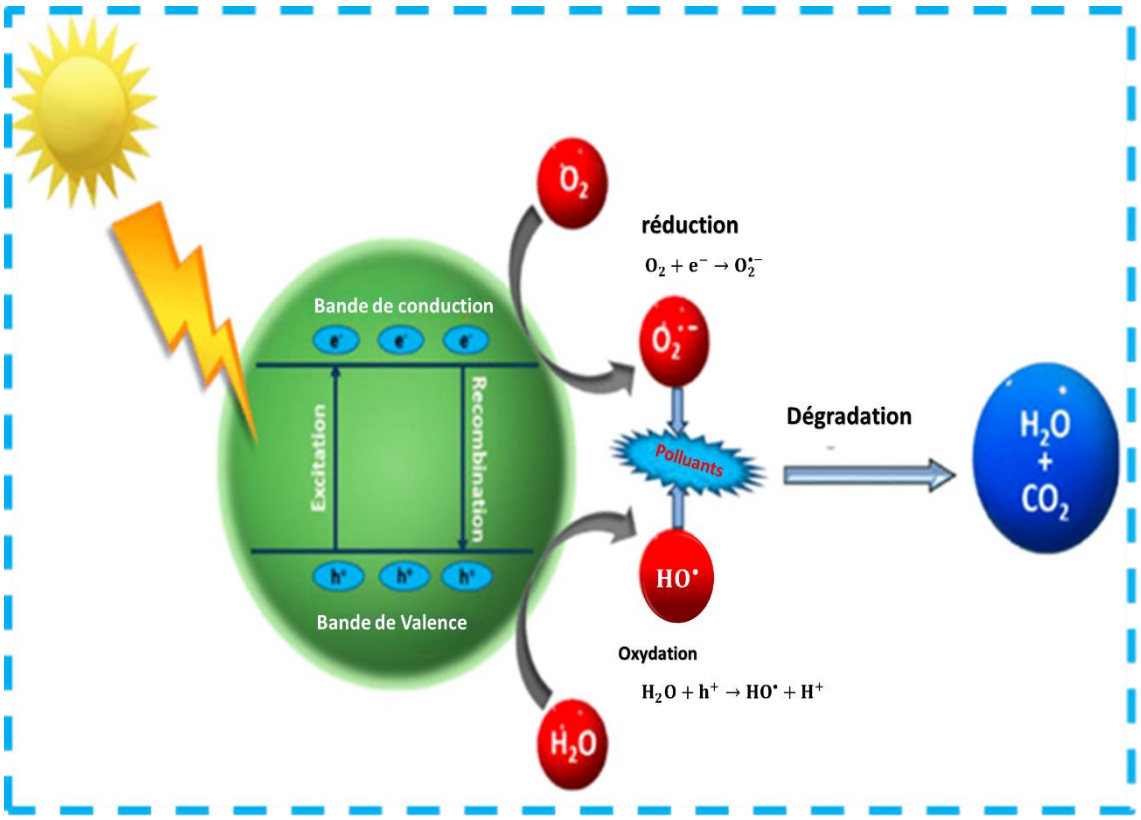

Figure I.6 Schéma du principe de la photocatalyse

I.2.2.3 Les facteurs principaux influençant l'efficacité de la photocatalyse

- ✓ La concentration du catalyseur.
- ✓ La concentration initiale du contaminant.
- ✓ Le pH.
- ✓ L'intensité de la radiation lumineuse.
- ✓ La structure cristalline du catalyseur.
- ✓ La taille des particules.
- ✓ Les composants de la solution aqueuse.
- ✓ L'oxygène dissous.
- ✓ La température.

I.2.2.4 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente de nombreux avantages, notamment :

- ✓ Technologie destructrice et non sélective.
- ✓ Possibilité de conversion complète des contaminants en minéraux, produisant de l'eau (H_2O), du dioxyde de carbone (CO_2) et d'autres composés inoffensifs [73].
- ✓ Efficacité à température et pression ambiantes.
- ✓ Utilisation de catalyseurs non toxiques, actifs dans diverses formes physiques et à faible coût [68].
- ✓ Efficacité même à faibles concentrations de contaminants.
- ✓ Faible consommation d'énergie.

I.2.2.5 Inconvénients de la photocatalyse

Cependant, malgré ses nombreux avantages, la photocatalyse présente également certains inconvénients, tels que :

- ✓ Limitation du transport de masse.
- ✓ Nécessité de récupérer le catalyseur après réaction.
- ✓ Risque de colmatage des filtres.
- ✓ Durée de vie limitée des lampes ultraviolettes.
- ✓ Problèmes de dégradation photocatalytique dans les eaux usées [65].

I.2.3 Plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière et représente environ 99 % de l'univers. Il se trouve naturellement dans des environnements tels que la couronne solaire, l'intérieur du soleil, les étoiles, l'ionosphère et les naines blanches. Il peut également être généré artificiellement en laboratoire par des décharges électriques [66]. Le terme "plasma" a été introduit en 1928 par I. Langmuir, avec la contribution de L. Tonks, pour désigner la région centrale quasi-neutre d'une décharge électrique.

Le plasma est considéré comme un système ouvert, interagissant avec différents composants tels que la source d'énergie (générateur électrique), la source de gaz et les parois du réacteur

chimique. Le gaz ionisé dans le plasma est composé d'atomes et d'ions dans leur état fondamental ou excité, ainsi que des électrons et des photons générés par la désexcitation des molécules excitée [67]. Il se caractérise par la diversité de ses composants, incluant des espèces légères telles que les électrons qui sont accélérés par des champs électriques ou magnétiques, ainsi que des espèces plus lourdes comme les ions, les molécules, les radicaux libres et les atomes. Ces espèces peuvent être dans un état excité ou fondamental, ce qui entraîne un mélange instable et complexe des espèces formant le plasma [68]. De nos jours, les décharges électriques dans les gaz suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications diverses dans de nombreux domaines, tels que la technologie des lasers, les écrans d'affichage, l'électronique de précision, la métallurgie, le traitement de surface et la dépollution des gaz et des liquides, en utilisant les espèces présentes dans le plasma comme les électrons, les ions et les espèces neutres [69]. Les espèces oxydantes générées par le plasma varient en fonction du gaz porteur utilisé. Par exemple, dans le plasma d'air humide, on trouve des radicaux tels que $^{\bullet}HO$ et $O^{\bullet}$, ainsi que des espèces oxydantes stables telles que O_3, H_2O_2 et NO_X. Le plasma peut être efficacement utilisée pour l'oxydation des polluants dans les phases liquide, solide, gazeuse, ou dans un milieu biphasique. Cependant, l'application de cette technologie à une échelle industrielle demeure un défi majeur dans ce domaine [70].

I.2.3.1 Classification thermique des plasmas

Plasma thermique

Un plasma thermique, également appelé plasma chaud, se distingue par l'existence d'un équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les particules lourdes (ions et atomes neutres). Dans cet état, leurs températures sont quasiment identiques et atteignent généralement plusieurs milliers de kelvins, autour de 5000 K dans de nombreuses applications. Ce type de plasma repose sur la présence d'espèces chargées, ce qui assure une distribution homogène de l'énergie thermique. Il fonctionne généralement sous des pressions élevées ($P \geq 1$ atm) ce qui permet la génération d'une énergie thermique importante et ils sont générés le plus souvent au moyen des torches à plasma et d'arcs électriques [71,72].

- **L'arc électrique**

L'arc électrique est une décharge électrique dite de rupture, se produisant entre deux électrodes rapprochées. Lorsque le gaz plasmagène est soufflé à travers l'arc à grande vitesse, un plasma est généré avec des températures extrêmement élevées, dépassant les 10 000 K. Cet arc est

alimenté par un générateur puissant fournissant un courant de forte intensité (> 10 A) et une tension élevée (entre 10 et 20 kV). Il se distingue par une densité de courant élevée, ce qui le rend utilisable pour des opérations de découpage, de soudage et de fusion-projection de métaux réfractaires. Cette décharge est réalisée à une pression atmosphérique ou légèrement supérieure [73,74].

- **Torche à plasma**

La torche à plasma repose sur le principe du plasma à arc. Lorsqu'un gaz inerte tel que l'argon est injecté dans la flamme de l'arc à pression atmosphérique, cela produit un plasma thermique. L'argon ionisé libère une grande quantité d'énergie, créant un panache lumineux avec des températures allant de 5000 à 8000 K. Le plasma est généré entre deux électrodes en carbone et une électrode cathodique en tungstène disposées en forme de Y inversé, avec un faible débit d'argon injecté à travers les gaines en graphite des électrodes. Cette torche est utilisée dans de nombreuses applications, telles que l'analyse chimique par spectroscopie, les procédés de revêtement de métaux nécessitant des températures élevées par fusion et projection, ainsi que dans l'incinération des déchets. Ce type de plasma est principalement utilisé pour les applications analytiques par techniques spectrales (plasma à couplage inductif ICP [75].

Plasmas non thermiques

Un plasma non thermique, ou plasma froid, se caractérise par une absence d'équilibre thermodynamique entre les électrons et les particules lourdes. Les électrons y possèdent une température élevée, souvent de plusieurs milliers de kelvins, tandis que les espèces lourdes restent proches de la température ambiante ou légèrement chauffées. Cette différence de température confère au plasma froid des propriétés intéressantes pour des applications à basse température. Faiblement ionisés, ces plasmas sont faciles à produire et offrent une grande stabilité à pression atmosphérique [76–78]. Dans ces systèmes, les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision inélastique avec les molécules lourdes, transférant une partie de leur énergie cinétique. Ce processus conduit à la formation d'espèces réactives telles que les états métastables, les radicaux et les ions. Grâce à leur capacité à générer des espèces réactives, les plasmas non thermiques trouvent de nombreuses applications, notamment dans la dépollution des liquides et des sols. Parmi les techniques couramment utilisées figurent la décharge couronne, la décharge à barrière diélectrique (DBD) et la décharge glissante (Glidarc) [79].

- **Décharge couronne**

La décharge couronne, étudiée depuis longtemps, se génère en appliquant une différence de potentiel adéquate entre deux conducteurs ayant des rayons de courbure très différents, tels que (pointe-plan, pointe-cône, fil-tube). Les phénomènes associés à cette décharge dépendent de la polarité de l'électrode ayant le rayon de courbure le plus faible. La décharge couronne se divise en deux zones distinctes : une zone d'ionisation lumineuse, située autour de l'électrode à rayon de courbure plus petit, et une zone de diffusion où les ions se déplacent le long des lignes de champ. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette décharge trouve de nombreuses applications [80].

- **La décharge à barrière diélectrique DBD**

La décharge à barrière diélectrique est un type de décharge électrique caractérisé par la présence d'un matériau diélectrique (tel que des matériaux semi-conducteurs ou isolants) sur au moins une des électrodes [80] . La présence de ce matériau diélectrique empêche la formation de décharges à arc pendant l'établissement de la décharge, car les charges s'accumulent à la surface du matériau isolant. Ces charges, ayant la même polarité que l'électrode opposée, provoquent une réduction du champ électrique, ce qui entraîne l'extinction de la décharge. Pour assurer la continuité de la décharge à barrière diélectrique, il est nécessaire de l'alimenter en courant alternatif. Le courant alternatif accélère la formation des streamers (décharges de type filament) en augmentant le champ électrique lors du cycle suivant. Lorsque le potentiel appliqué dépasse la tension de claquage du gaz, le courant traversant l'espace entre les électrodes devient un mélange de courant capacitif et de courant de décharge, permettant ainsi à la décharge de se propager sous forme de micro-décharges ou de filaments à travers l'espace inter-électrode, ce qui améliore l'efficacité du processus. Les décharges à barrière diélectrique se distinguent par leur capacité à être utilisées dans une large gamme d'applications scientifiques et industrielles, grâce à un contrôle précis de leur mécanisme de formation et de leur interaction avec le champ électrique [81].

- **Plasma Glidarc (décharge à arc glissant) ou GAD (Gliding Arc Discharge)**

Le plasma à arc glissant, également appelé Glidarc ou GAD, correspond à un plasma hors équilibre produit par une décharge électrique opérant à pression atmosphérique. Cette technique présente un intérêt particulier d'un point de vue technique en raison de sa simplicité et de son absence de conditions de fonctionnement strictes. Elle peut être utilisée pour traiter

les gaz, les surfaces solides ainsi que les liquides. Sa température macroscopique, avoisinant les 50°C, la rend particulièrement adaptée au traitement des solutions aqueuses polluées. Ce plasma est produit par un dispositif appelé Glidarc, qui génère un flux important d'espèces réactives à température modérée [82]. Ce système a été développé par Czernichowski et Harry au sein du laboratoire GREMI à Orléans en 1998-1999 [83,84]. Le principe fondamental repose sur l'application d'une différence de potentiel élevée, d'environ 9 kV, entre deux électrodes divergentes disposées symétriquement autour d'un flux gazeux. Un arc électrique se déclenche au minimum de l'écartement des électrodes et se déplace le long de celles-ci sous l'effet du flux gazeux, tout en s'allongeant grâce à la divergence des électrodes [85]. Ce processus génère un panache très riche en espèces actives. Lorsque la longueur de la décharge et donc sa résistance électrique, atteint un certain seuil, la décharge s'éteint et une nouvelle décharge commence au minimum de l'écartement des électrodes, pouvant aussi court-circuiter la précédente.

Les figures I.7 et I.8 montrent le dispositif Glidarc et le schéma générant le panache du plasma.

Figure I.8 Photographie d'un réacteur Glidarc

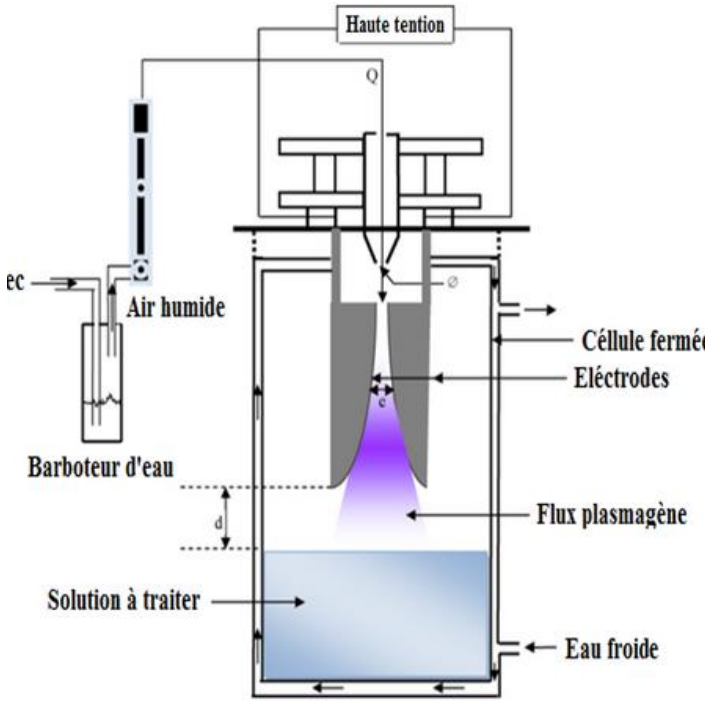

Figure I.7 Photographie d'un réacteur Glidarc

Le tableau I.4 présente différents types de réactions qui se produisent dans le plasma.

Tableau I.4 Les principales réactions chimiques dans un plasma

Excitation	Par particule lourde	$\mathbf{A + B \rightarrow A^* + B}$
	Par photon	$\mathbf{A + hv \rightarrow A^*}$
	Par électron	$\mathbf{A + e^- \rightarrow A^* + e^-}$
	Par transfert	$\mathbf{A + B^* \rightarrow A^* + B}$
Désexcitation		$A^* \rightarrow A + hv$
Ionisation	Par particule	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Par photon	$A + hv \rightarrow A^+ + e^-$
	Par attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$
Transfert de chaleur		$A + B^- \rightarrow A^+ + B$
Dissociation	Par photon	$A_2 + hv \rightarrow A + A$
	Par électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
	Par transfert	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
Recombinaison	Entre atomes	$B + A + A \rightarrow B + A_2$
	Electron ions	$e^- + A^+ \rightarrow A + hv$
	Ion/ion	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	Entre radicaux	$R^\bullet + H^\bullet \rightarrow RH$
	Ion/molécule	$A^- + B \rightarrow AB^+$ Polymérisation

I.2.3.1.1 Composition chimique d'un plasma

Les plasmas constituent des environnements complexes. Par conséquent, une analyse spectroscopique complète est essentielle pour identifier les espèces chimiques constituant le plasma et leur relation avec la nature du gaz plasmagène [96]. La réactivité du plasma de type Glidarc (GAD) est due à la formation d'espèces chimiques fortement oxydantes telles que $^\bullet HO$, $NO^\bullet$, NO_2, $+HO_2^\bullet$, H_2O_2, O_3, $O^\bullet$, NO_2^-, et NO_3^-, générées par les réactions suivantes :

$$\mathbf{H_2O + e^-(ou\ hv) \rightarrow H^\bullet + {}^\bullet HO + e^-} \quad \textbf{((Eq.I.10)}$$

$$\mathbf{2H_2O + e^- \rightarrow H_2O_2 + H_2 + e^-} \quad \textbf{(Eq.I.11)}$$

$$\mathbf{O_2 + e^-(+M) \rightarrow 2O^\bullet + e^-(+M)} \quad \textbf{(Eq.I.12)}$$

$$\mathbf{N_2 + O^\bullet \rightarrow NO^\bullet + N^\bullet} \quad \textbf{(Eq.I.13)}$$

$$\mathbf{N^\bullet + O^\bullet \rightarrow NO^\bullet} \quad \textbf{(Eq.I.14)}$$

$$\mathbf{N^\bullet(^2D) + O_2 \rightarrow NO^\bullet + O^\bullet} \quad \textbf{(Eq.I.15)}$$

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad \text{((Eq.I.16)}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \text{(Eq.I.17)}$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}NO \rightarrow NO_2 + HO^{\bullet} \quad \text{(Eq.I.18)}$$

$${}^{\bullet}HO + {}^{\bullet}HO \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(Eq.I.19)}$$

$$NO_2 + {}^{\bullet}HO \rightarrow H^+ + NO_3^- \quad \text{(Eq.I.20)}$$

$$NO^{\bullet} + {}^{\bullet}HO \rightarrow HNO_2 \quad \text{(Eq.I.21)}$$

$$HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \quad \text{(Eq.I.22)}$$

Parmi les espèces les plus réactives, les radicaux hydroxyles $^{\bullet}HO$ sont particulièrement importants en raison de leur fort pouvoir oxydant (E° ($^{\bullet}HO$ /H_2O) = 2,8V vs.ENH) [86]. Ces radicaux font partie des agents oxydants les plus puissants dans l'eau, ce qui explique leur rôle central dans les propriétés acides et oxydantes du plasma de type GAD. Les analyses spectroscopiques du plasma généré par décharge dans l'air humide montrent la présence de $^{\bullet}HO$ et $NO^{\bullet}$. Ces radicaux sont responsables du double pouvoir de GAD, à savoir l'acidification et l'oxydation. Plusieurs études ont démontré le potentiel de cette technique pour l'élimination des polluants dans les eaux usées [87–89]. La décharge génère des espèces oxydantes actives, dont certaines ont une durée de vie longue et sont responsables des réactions post-décharge temporelles (TPDR) qui se produisent dans la phase liquide [87]. Ces réactions se poursuivent après la cessation de la décharge GAD, garantissant ainsi la continuité de la dégradation sans consommation énergétique. L'anion peroxynitrite $ONOO^-$ formé durant la décharge est considéré comme responsable des phénomènes de post-décharge dans les solutions aqueuses [90] Cette espèce active possède de fortes propriétés oxydantes (E($^{\bullet}NO/NO_2$) = 2,02V vs.ENH) [87,90].

I.2.3.2 L'eau activée par plasma

L'eau activée par plasma, désignée sous le terme PAW (Plasma Activated Water), est mise en contact avec la solution contenant le polluant. Le principe repose sur le traitement plasmagène d'une eau distillée, qui se charge des espèces réactives grâce au phénomène de diffusion du panache vers la cible aqueuse. Le procédé par PAW est une technique innovante récente impliquant le traitement de l'eau par plasma froid [91–93]. Il existe deux approches principales pour générer le PAW. L'une implique le contact du flux de plasma avec l'eau, tandis que l'autre induit le plasma directement dans le liquide. La chimie et les produits de réaction du PAW

générés au-dessus de la surface de l'eau diffèrent de ceux générés directement dans le liquide. Évidemment, outre la source de plasma utilisée, le temps de traitement, les gaz employés, la distance entre le liquide et le panache de plasma, ainsi que la nature des électrodes, sont des éléments importants à ne pas sous-estimer.

Par exemple, l'utilisation d'oxygène (O_2), d'azote (N_2) et d'eau (H_2O) comme molécules mères pour la production de PAW entraîne la formation de nombreuses espèces primaires, telles que l'oxygène atomique (O), l'oxygène singulet (O_2^1), le superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) l'ozone (O_3), les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$), ainsi que l'azote excité ($N^{\cdot}$) et l'azote atomique (N). Ces espèces réagissent ensuite pour former des substances secondaires, telles que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ion peroxynitrite ($ONOO^-$), l'oxyde nitrique (NO), les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-) [94,95]. De nombreuses études ont démontré l'efficacité oxydante du plasma Glidarc, en faisant une technologie prometteuse pour le traitement de la pollution dans les émissions gazeuses et liquides. Initialement, cette technologie a été proposée pour la purification de l'air afin de réduire l'impact des polluants tels que les oxydes d'azote et de soufre (NOx et SOx), le sulfure d'hydrogène, ainsi que les vapeurs de chlorobenzène [96,97] .

Par ailleurs, l'efficacité du plasma a été testée pour la dégradation des polluants organiques en phase aqueuse, donnant des résultats prometteurs.

Dans notre laboratoire STEVA, le plasma Glidarc a montré sa capacité à dégrader des composés toxiques tels que l'atrazine [98,99], ainsi qu'une large gamme de colorants (notamment Orange I et II [100], vert malachite, indigo carmine, noir érythrone T, jaune supranol [101], Acide vert 25 [102,103], ainsi que des tensioactifs [104], le bisphénol A [105], et des effluents industriels provenant de plusieurs usines de l'ouest de l'Algérie [106,107].

I.3 L'oxydation par le peroxodisulfate

Le peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) ou (PS) est un puissant agent oxydant utilisé dans de nombreuses techniques d'oxydation avancées (POA), qui reposent sur des réactions de radicaux libres. Le peroxodisulfate est une source principale de production de radicaux sulfates oxydants ($SO_4^{\bullet-}$), qui ont une grande capacité à réagir avec les polluants organiques, contribuant ainsi à la dégradation complète ou partielle de ces composés. Les radicaux sulfatés se distinguent par leur capacité d'oxydation élevée grâce à leur potentiel d'oxydation élevé (E_0 = 2,4-3,1 V vs. ENH), qui est supérieur au potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) (qui varie entre 1,9 et 2,7 V vs. ENH). De plus, la durée de vie des radicaux sulfatés est plus longue (30–40 µs)

par rapport aux radicaux hydroxyles (20 ns). Ces propriétés les rendent plus stables et efficaces dans la réaction avec les polluants organiques. Parmi les composés les plus couramment utilisés pour produire des radicaux sulfates, on trouve le peroxodisulfate ($S_2O_8^{2}$) et le peroxyde monosulfate (HSO_5). Le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) a une haute solubilité dans l'eau, ce qui en fait le choix traditionnel pour le traitement des polluants, tandis que le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) est utilisé dans certains cas en raison de son faible coût, malgré sa solubilité limitée dans l'eau. Ces composés sont des sources efficaces de production de radicaux sulfates qui jouent un rôle élevé dans les processus de dégradation des polluants organiques dans les techniques d'oxydation avancées, ce qui en fait l'une des méthodes préférées pour le traitement des eaux polluées [108,109].

I.3.1 Les radicaux sulfates

Le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) est l'un des oxydants puissants capables d'oxyder une large gamme de polluants aquatiques. Il se caractérise par un potentiel d'oxydoréduction élevé, ce qui en fait l'un des agents oxydants les plus puissants, avec une valeur proche de celle du radical hydroxyle $^{\bullet}HO$.

Selon l'étude de Huie et al [108], le potentiel d'oxydoréduction du couple $SO_4^{\bullet-}$/ SO_4^{2-} est d'environ 2,41 volts, tandis que Liang et al ont rapporté que cette valeur atteint 2,6 volts [110].

Il a été observé qu'en l'absence de soluté, la diminution de la concentration des radicaux sulfate suit les réactions suivantes :

1. **Réaction bimoléculaire :**

$$\mathbf{SO_4^{\bullet-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow S_2O_8^{2-}} \qquad \textbf{(Eq.I.23)}$$

2. **Réaction avec l'ion peroxodisulfate :**

$$\mathbf{SO_4^{\bullet-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow S_2O_8^{\bullet-} + SO_4^{2-}} \qquad \textbf{((Eq.I.24)}$$

3. **Réaction avec l'eau :**

$$\mathbf{SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + HSO_4^{-}} \qquad \textbf{(Eq.I.25)}$$

Cela explique pourquoi, lorsque les concentrations de peroxodisulfate sont élevées, une inhibition de la dégradation des polluants se produit. Cette inhibition est due à la consommation des radicaux sulfate actifs et à la formation d'anions sulfate. De plus, lorsque les

peroxodisulfates sont associés à la photocatalyse hétérogène, les anions sulfate générés peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur, ce qui empêche l'adsorption des polluants.

I.3.2 Méthodes d'activation du peroxodisulfate

Le peroxodisulfate voit son activité d'oxydation à température ambiante limitée, nécessitant une activation pour générer des radicaux sulfates ($SO_4^{\bullet-}$), qui sont responsables de la conduite de réactions d'oxydation efficaces. L'activation du peroxodisulfate peut être réalisée par différentes méthodes, comme illustré dans la figure I.9. Ces méthodes renforcent la réactivité du peroxodisulfate en facilitant la génération de radicaux sulfates, améliorant ainsi sa capacité à décomposer les contaminants.

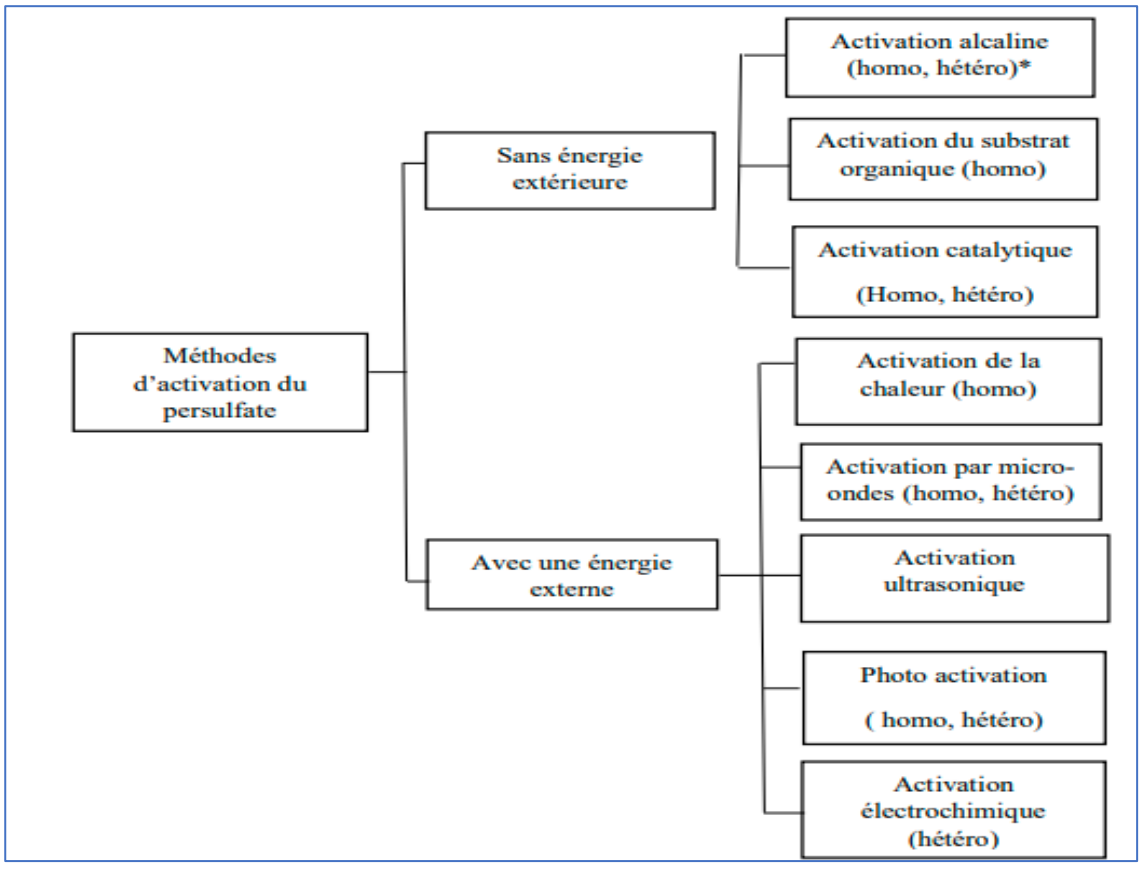

Figure I.9 Méthodes d'activation du peroxodisulfate

Parmi les méthodes d'activation du peroxodisulfate, on peut citer :

1) Activation thermique

L'activation thermique est l'une des méthodes les plus efficaces pour induire la décomposition du peroxodisulfate (PS) en solution aqueuse. L'élévation de la température provoque une rupture homolytique de la liaison (O–O), entraînant ainsi la décomposition des ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) en radicaux sulfate hautement réactifs ($SO_4^{\bullet-}$), selon la réaction suivante :

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{Chaleur}} 2SO_4^{\bullet-} \qquad \textbf{(Eq.I.26)}$$

L'énergie de la liaison (O–O) varie entre 120 et 140 kJ/mol, indiquant que la décomposition spontanée du peroxodisulfate est relativement lente à température ambiante. Cependant, plusieurs études Huang et al [111]; Liang et al [112]; Waldemer et al [113] Yang et al [114] ; Liu et al [115] ont montré que l'activation thermique du peroxodisulfate peut se produire sur une large gamme de températures, allant de 23 à 130°C. Les résultats ont également mis en évidence qu'une augmentation de la température accélère considérablement la cinétique de réaction, améliorant ainsi l'efficacité du processus d'oxydation et renforçant la capacité du peroxodisulfate à éliminer les polluants organiques dans les milieux aqueux.

2) Activation par photolyse

L'activation photolytique du peroxodisulfate est considérée comme un moyen efficace de produire des radicaux sulfates libres ($SO_4^{\bullet-}$) ayant une grande capacité à oxyder les polluants organiques. Cette activation se fait en utilisant des rayons ultraviolets (UV) ou de la lumière visible, où l'absorption des photons conduit à la décomposition des peroxodisulfates et à la libération des radicaux sulfates selon la réaction suivante [116] :

$$S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow 2SO_4^{\bullet-} \qquad \textbf{(Eq.I.27)}$$

La photolyse du peroxodisulfate se produit dans une plage de longueurs d'onde allant de 193 à 351 nm, avec une absorption maximale à 215 nm et un coefficient d'absorption ε=220 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ [117].

Selon Herrmann (2007) [116], l'efficacité de la formation des radicaux sulfate diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde, ce qui rend la dégradation plus efficace à des longueurs

d'onde plus courtes. Les études soulignent l'importance de ce processus pour améliorer l'oxydation avancée et optimiser le traitement des polluants.

3) Activation par les métaux

Les métaux de transition sont largement utilisés comme activateurs pour générer des radicaux sulfates ($SO_4^{\bullet-}$). Des métaux tels que le fer (Fe), le cobalt (Co), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu), en particulier dans leur état divalent (M^{n+}), activent le peroxodisulfate par un mécanisme de transfert d'électrons, similaire à la réaction de Fenton [118]. Lors du processus d'activation, les métaux non seulement facilitent la formation de radicaux mais peuvent également contribuer à leur désactivation. Par conséquent, optimiser la concentration en métal est importante pour maintenir un système hautement réactif.

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + M^{(n+1)+} \quad \textbf{(Eq.I.28)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{2-} + M^{(n+1)+} \quad \textbf{(Eq.I.29)}$$

Parmi les différents métaux utilisés, les ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} sont les plus courants dans les applications environnementales en raison de leur disponibilité et de leur efficacité. Cependant, un dosage excessif peut déclencher des réactions secondaires, ce qui réduit l'efficacité globale du processus oxydatif [119].

Activation du peroxodisulfate par Fe^{2+} :

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + Fe^{3+} \quad \textbf{(Eq.I.30)}$$

Consommation du radical sulfate par Fe^{2+} :

$$SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+} \quad \textbf{(Eq.I.31)}$$

Outre le fer, d'autres métaux de transition tels que le cuivre (Cu), l'argent (Ag), le manganèse (Mn) et le vanadium (V) peuvent également être utilisés pour améliorer l'activation du peroxodisulfate, en faisant une méthode efficace pour la dégradation des contaminants organiques.

4) Activation par les électrons

L'activation du peroxodisulfate par les électrons est un autre moyen efficace de produire des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$). Cette réaction se produit lorsque le peroxodisulfate capte un électron, entraînant sa décomposition selon l'équation suivante :

$$S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-} \quad \text{(Eq.I.32)}$$

De nombreuses études récentes ont montré que l'ajout de peroxodisulfate dans les procédés d'oxydation avancée, tels que le système TiO_2/UV, améliore significativement l'efficacité de l'élimination des polluants organiques. Les travaux de Malato et al. (1998) [120], Konstantinou et al. (2004) [121] et Haque et al. (2006) [122] ont démontré que le peroxodisulfate favorise la production de radicaux libres actifs, ce qui améliore les performances du processus de dégradation des composés organiques polluants.

I.3.3 Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($SO_4^{\bullet-}$)

Au contact des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) avec les composés organiques, trois principaux mécanismes réactionnels peuvent se produire, conduisant soit à l'oxydation partielle, soit à la minéralisation complète du composé organique :

(i) Transfert d'électron direct entre ($SO_4^{\bullet-}$) et la molécule organique (R), générant un cation radicalaire :

$$SO_4^{\bullet-} + R \rightarrow SO_4^{2-} + R^{\bullet} \quad \text{(Eq.I.33)}$$

(ii) Formation de radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) par hydrolyse de $SO_4^{\bullet-}$ suivie de leur attaque oxydante :

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH + H^+ \text{ (I. 2)} \quad \text{(Eq.I.34)}$$

(iii) Addition électrophile sur les doubles liaisons C=C ou abstraction d'hydrogène selon la nature du substrat organique :

$$SO_4^{\bullet-} + C{=}C \rightarrow R{-}\,SO_4^{\bullet-} \quad \text{(Eq.I.35)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + RH \rightarrow SO_4^{2-} + R^{\bullet} + H^+ \quad \text{(Eq.I.36)}$$

Références du chapitre I

[1] W.J. Duan, H. Zhou, H.C. Yang, Z.L. Wu, D. Zheng, Y.S. Wang, Growth and Properties of ZnO/$Zn_{1-x}Mg_xO$ Core/Shell Nanoparticles, J Nanosci Nanotechnol 11 (2011) 9871–9876. https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5222

[2] Q. Song, Z.J. Zhang, Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals, J Am Chem Soc 126 (2004) 6164–6168. https://doi.org/10.1021/ja049931r

[3] S. Sun, H. Zeng, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles, J Am Chem Soc 124 (2002) 8204–8205. https://doi.org/10.1021/ja026501x

[4] S. Slamani, F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, A. Addou, Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water, J Photochem Photobiol A Chem 359 (2018) 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.032.

[5] E.B. Benidris, M.R. Ghezzar, A. Ma, B. Ouddane, A. Addou, Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process, Sep Purif Technol 178 (2017) 253–260. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.041.

[6] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8.

[7] A. Goldman, Modern ferrite technology, Springer Science & Business Media, (2006). https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-29413-1_5

[8] S. Hazra, N.N. Ghosh, Preparation of nanoferrites and their applications, J Nanosci Nanotechnol 14 (2014) 1983–2000. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8745

[9] M.A. Almessiere, Y. Slimani, S. Ali, A. Baykal, R.J. Balasamy, S. Guner, İ.A. Auwal, A. V Trukhanov, S. V Trukhanov, A. Manikandan, Impact of Ga^{3+} ions on the structure, magnetic, and optical features of Co-Ni nanostructured spinel ferrite microspheres, Nanomaterials 12 (2022) 2872. https://doi.org/10.3390/nano12162872

[10] W.H. Bragg, XXX. The structure of the spinel group of crystals, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 30 (1915) 305–315. https://doi.org/10.1080/14786440808635400

Références du chapitre I

[11] S. Nishikawa, Structure of some crystals of spinel group, Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series 8 (1915) 199-209_1. https://doi.org/10.11429/ptmps1907.8.7_199

[12] M. Satalkar, S.N. Kane, M. Kumaresavanji, J.P. Araujo, On the role of cationic distribution in determining magnetic properties of $Zn_{0.7-x}Ni_xMg_{0.2}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano ferrite, Mater Res Bull 91 (2017) 14–21. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.021

[13] J.B. Shitole, S.N. Keshatti, S.M. Rathod, S.S. Jadhav, Y^{3+} composition and particle size influenced magnetic and dielectric properties of nanocrystalline $Ni_{0.5}Cu_{0.5}Y_xFe_{2-x}O_4$ ferrites, Ceram Int 47 (2021) 17993–18002. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.114

[14] Metha, K.M.; Kumar, E.R.; Rajamani, R.; Wong, L.S. Ferrites as Catalysts for Photocatalytic Degradation of Wastewater: A Review. *Catalysis Surveys from Asia* 2026. DOI:10.1007/s10563-026-09478-5

[15] S.B. Somvanshi, M. V Khedkar, P.B. Kharat, K.M. Jadhav, Influential diamagnetic magnesium (Mg^{2+}) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$): thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis, Ceram Int 46 (2020) 8640–8650. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.097

[16] Z. Szotek, W.M. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, H. Winter, Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles, Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics 74 (2006) 174431. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.174431.

[17] E.A. Gorbachev, E.S. Kozlyakova, L.A. Trusov, A.E. Sleptsova, M.A. Zykin, P.E. Kazin, Design of modern magnetic materials with giant coercivity, Russian Chemical Reviews. 90.(2021)1287–1329. https://doi.org/10.1070/rcr4989

[18] K.R. Sanchez-Lievanos, J.L. Stair, K.E. Knowles, Cation distribution in spinel ferrite nanocrystals: characterization, impact on their physical properties, and opportunities for synthetic control, Inorg Chem 60 (2021) 4291–4305. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00040

[19] L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, in : Ann Phys (Paris), (1948) : pp. 137–198. 10.1051/anphys/194812030137

[20] S.J. Salih, W.M. Mahmood, Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application, Heliyon 9 (2023).

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601.

[21] L.G. dc Van Uitert, Dc resistivity in the nickel and nickel zinc ferrite system, J Chem Phys 23 (1955) 1883–1887. https://doi.org/10.1063/1.1740598

[22] G.O. Rabell, M.R.A. Cruz, I. Juárez-Ramírez, Photoelectrochemical (PEC) analysis of ZnO/Al photoelectrodes and its photocatalytic activity for hydrogen production, Int J Hydrogen Energy 47 (2022) 7770–7782. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.107

[23] T.M.F. Restle, S. Zeitz, P.M. Stanley, A.J. Karttunen, J. Meyer, G. Raudaschl-Sieber, W. Klein, T.F. Fässler, Direct Band Gap Semiconductors with Two-and Three-Dimensional Triel-Phosphide Frameworks (Triel= Al, Ga, In), Chemistry–A European Journal 30 (2024) e202304097. https://doi.org/10.1002/chem.202304097

[24] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem Rev 95 (1995) 69–96. https://doi.org/10.1021/cr00033a004

[25] R. Bagtache, S. Zahra, A. Abdi, M. Trari, Characterization of $CuCo_2O_4$ prepared by nitrate route: application to Ni2+ reduction under visible light, J Photochem Photobiol A Chem 400 (2020) 112728. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112728

[26] G. Sharma, M. Naushad, B. Thakur, A. Kumar, P. Negi, R. Saini, A. Chahal, A. Kumar, F.J. Stadler, U.M.H. Aqil, Sodium dodecyl sulphate-supported nanocomposite as drug carrier system for controlled delivery of ondansetron, Int J Environ Res Public Health 15 (2018) 414. https://doi.org/10.3390/ijerph15030414

[27] P.M.A. Caetano, N.M. Simões, P.S. Pinto, L.E. Fernandez-Outon, A.S. Albuquerque, W.A.A. Macedo, J.D. Ardisson, Application of nickel ferrite nanoparticles in adsorption of amoxicillin antibiotic, J Braz Chem Soc 31 (2020) 2452–2461. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200120

[28] A.R.O. Rodrigues, I.T. Gomes, B.G. Almeida, J.P. Araújo, E.M.S. Castanheira, P.J.G. Coutinho, Magnetic liposomes based on nickel ferrite nanoparticles for biomedical applications, Physical Chemistry Chemical Physics 17 (2015) 18011–18021.

https://doi.org/10.1039/C5CP01894C

[29] Z.H. Li, T.P. Zhao, X.Y. Zhan, D.S. Gao, Q.Z. Xiao, G.T. Lei, High capacity three-dimensional ordered macroporous $CoFe_2O_4$ as anode material for lithium-ion batteries, Electrochim Acta 55 (2010) 4594–4598. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.015

[30] M.N. Moura, R. V Barrada, J.R. Almeida, T.F.M. Moreira, M.A. Schettino, J.C.C. Freitas, S.A.D. Ferreira, M.F.F. Lelis, M. Freitas, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured $CoFe_2O_4$ recycled from spent Li-ion batteries, Chemosphere 182 (2017) 339–347. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.036

[31] I. Ayman, A. Rasheed, S. Ajmal, A. Rehman, A. Ali, I. Shakir, M.F. Warsi, $CoFe_2O_4$ nanoparticle-decorated 2D MXene: a novel hybrid material for supercapacitor applications, Energy & Fuels 34 (2020) 7622–7630. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00959

[32] M.A. Ansari, R. Govindasamy, M.Y. Begum, M. Ghazwani, A. Alqahtani, M.N. Alomary, Y.F. Jamous, S.A. Alyahya, S. Asiri, F.A. Khan, Bioinspired ferromagnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles: Potential pharmaceutical and medical applications, Nanotechnol Rev 12 (2023) 20230575. https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0575

[33] D. Gheidari, M. Mehrdad, S. Maleki, S. Hosseini, Synthesis and potent antimicrobial activity of $CoFe_2O_4$ nanoparticles under visible light, Heliyon 6 (2020).

10.1016/j.heliyon.2020.e05058

[34] C.I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-Ş. Biriş, L. Diamandescu, V. Ionita, H. Iovu, Core–shell hybrid nanomaterials based on $CoFe_2O_4$ particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine, Powder Technol 237 (2013) 415–426. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.037

[35] M. Mehdipour Ghazi, F. Azhdari, Photocatalytic degradation of textile dye direct orange 26 by using $CoFe_2O_4/Ag_2O$, Advances in Environmental Technology 2 (2016) 77–84. 10.22104/aet.2016.400

[36] N. Ali, A. Said, F. Ali, F. Raziq, Z. Ali, M. Bilal, L. Reinert, T. Begum, H.M.N. Iqbal, Photocatalytic degradation of congo red dye from aqueous environment using cobalt ferrite nanostructures: development, characterization, and photocatalytic performance, Water Air Soil Pollut 231 (2020) 1–16. https://doi.org/10.1007/s11270-020-4410-8

Références du chapitre I

[37] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8

[38] S.F. Shaikh, M. Ubaidullah, R.S. Mane, A.M. Al-Enizi, Types, Synthesis methods and applications of ferrites, in: Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices, Elsevier, 2020: pp. 51–82. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00004-3

[39] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device, Materials Science and Engineering: B 215 (2017) 37–55. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002

[40] V.A. Pandit, G.R. Repe, J.D. Bhamre, N.D. Chaudhari, A review on green synthesis and characterization technique for ferrite nanoparticles and their applications, in: J Phys Conf Ser, IOP Publishing Ltd, (2020). doi : 10.1088/1742-6596/1644/1/012009

[41] M. Ounacer. Synthèse et caractérisation de nanoparticules magnétiques spinelles à base de fer. Thèse de doctorat. Université Sultan Moulay Slimane. (2021).

https://toubkal.imist.ma/handle/123456789/25720

[42] J.S. Lee, C.S. Lee, S.T. Oh, J.G. Kim, Phase evolution of Fe_2O_3 nanoparticle during high energy ball milling, Scr Mater 44 (2001) 2023–2026. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00855-7

[43] Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, H. Lin, Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction, Ceram Int 41 (2015) 4523–4530. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.147

[44] C.D. Gilbert, W. Li, Top-down influences on visual processing, Nature ReviewsNeuroscience. 14 (2013) 350–363. https://doi.org/10.1038/nrn3476.

[45] M.A. Cobos, P. de la Presa, I. Llorente, A. García-Escorial, A. Hernando, J.A. Jiménez, Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite, J Alloys Compd 849 (2020) 156353. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156353

[46] Y. Cao, H. Qin, X. Niu, D. Jia, Simple solid-state chemical synthesis and gas-sensing properties of spinel ferrite materials with different morphologies, Ceram Int 42 (2016) 10697–10703. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.184

[47] K. Sabri, A. Rais, K. Taibi, M. Moreau, B. Ouddane, A. Addou, Structural Rietveld refinement and vibrational study of $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ spinel ferrites, Physica B Condens Matter 501 (2016) 38–44. https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.08.011

[48] S. Nasrin, F.-U.-Z. Chowdhury, S.M. Hoque, Study of hyperthermia temperature of manganese-substituted cobalt nano ferrites prepared by chemical co-precipitation method for biomedical application, J Magn Magn Mater 479 (2019) 126–134.

https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.010

[49] 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

[50] B.G. Toksha, S.E. Shirsath, S.M. Patange, K.M. Jadhav, Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto combustion method, Solid State Commun 147 (2008) 479–483. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.06.040

[51] K. Singha, R. Jasrotia, L.W.Y. Liu, J. Prakash, A. Verma, P. Kumar, S.K. Godara, M. Chandel, V.P. Singh, S. Thakur, A review of Z-type hexaferrite based magnetic nanomaterials: structure, synthesis, properties, and potential applications, Progress in Solid State Chemistry 70 (2023) 100404. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2023.100404

[52] P. Zegadi Akram. Elaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ à partir de nanopoudres synthétisées. Thèse de doctorat (2019). http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3515

[53] S. Maheshwaram, S. Gaddameedi, S.C. Chidurala, S. Katlakunta, V.N. Mudutanapalli, S. Daripalli, R.R. Butreddy, Structural and electrochemical properties of Cu doped $NiCo_2O_4$ prepared by microwave hydrothermal method, Mater Lett 348 (2023) 134650.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134650

[54] Y.E. Putri, M. Muharmi, T.P. Wendari, D.V. Wellia, Growth of $SrTiO_3$ thin film on a glass substrate by the sol-gel-assisted hydrothermal method, Surfaces and Interfaces 40 (2023) 103026. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103026

[55] A. Meidanchi, A. Motamed, Preparation, characterization and in vitro evaluation of magnesium ferrite superparamagnetic nanoparticles as a novel radiosensitizer of breast cancer cells, Ceram Int 46 (2020) 17577–17583. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.057

[56] R. Yang, X. Yu, H. Li, C. Wang, C. Wu, W. Zhang, W. Guo, Effect of Mg doping on magnetic induction heating of Zn–Co ferrite nanoparticles, J Alloys Compd 851 (2021) 156907. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156907

[57] S. Sargazi, M.R. Hajinezhad, A. Rahdar, M.N. Zafar, A. Awan, F. Baino, Assessment of snfe2o4 nanoparticles for potential application in theranostics: Synthesis, characterization, in vitro, and in vivo toxicity, Materials 14 (2021) 825. https://doi.org/10.3390/ma14040825

[58] S. SLAMANI Elimination de rejet pharmaceutique par procédés d'oxydation avancée POA, Doctoral dissertation. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis. (2018).

[59] A. Meidanchi, A. Motamed, Preparation, characterization and in vitro evaluation of magnesium ferrite superparamagnetic nanoparticles as a novel radiosensitizer of breast cancer cells,Ceram Int 46 (2020) 17577–17583. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.057

[60] S. SLAMANI Elimination de rejet pharmaceutique par procédés d'oxydation avancée POA. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis. (2018).

[61] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal Today 53 (1999) 115–129. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8

[62] G. Rangarajan, A. Jayaseelan, R. Farnood, Photocatalytic reactive oxygen species generation and their mechanisms of action in pollutant removal with biochar supported photocatalysts: A review, J Clean Prod 346 (2022) 131155.

https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131155

[63] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, J Hazard Mater 243 (2012) 130–138. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010

[64] N. Fessi, C. Bernard, U. Lyon, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, (2018). https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02068199.

[65] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal Today 53 (1999) 115–129. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8

[66] P. Fauchais, Technologies plasma : applications au traitement des déchets, Ed. Techniques Ingénieur, (2007).

[67] F. Abdelmalek, Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem (2003).

[68] A. Fridman, L.A. Kennedy, Plasma physics and engineering, CRC press, (2004). https://doi.org/10.1201/9781482293630

[69] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, J Hazard Mater 41 (1995) 3–30. https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3

[70] L.T. Boock, M.T. Klein, Lumping strategy for modeling the oxidation of C_1-C_3 alcohols and acetic acid in high-temperature water, Ind Eng Chem Res 32 (1993) 2464–2473. https://doi.org/10.1021/ie00023a004

[71] S. Yesodharan, Supercritical water oxidation: an environmentally safe method for the disposal of organic wastes, current science-bangalore- 82 (2002) 1112–1122.

[72] A. Czernichowski, Plasmas pour la destruction de l'H2S et des mercaptans, Oil & Gas Science and Technology 54 (1999) 337–355. https://doi.org/10.2516/ogst:1999031

[73] A. von Engel, Ionized Gases American Institute of Physics, New York (1994) 63. Livre. ISBN 13: 9781563962721

[74] E. Badareu, I. Popescu, Gaz ionisés : décharges électriques dans les gaz, (No Title) (1968). BA14408283

[75] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, (2008). https://theses.hal.science/tel-00740155/

[76] E. Hnatiuc, Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants, Editions Tec & Doc, 2002.

Références du chapitre I

[77] F. Abdelmalek, Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques (2003).

[78] B. Held, Physique des plasmas froids, Elsevier Masson, (1994).

[79] A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, J. Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources, IEEE Transactions on Plasma Science 26 (1998) 1685–1694. http://doi. 10.1109/27.747887

[80] A. Doubla, Propriétés oxydo-réductrices des plasmas non thermiques d'air humide : application à la dépollution des eaux et à la corrosion métallique, Diplôme d'Habilitation à Diriger Les Recherches, Université de Rouen (2002).

[81] M.F. Ferhat, Conception et réalisation d'un réacteur plasmagéne pour le traitement des films liquides. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem (2017).

[82] A. Czernichowski, Plasmas pour la destruction de l'H_2S et des mercaptans, Oil & amp;amp; GasScience and Technology 54 (1999) 337–355. https://doi.org/10.2516/ogst:1999031

[83] J.H. Ryu, D.H. Choi, S. Kim, Three-dimensional numerical optimization of a manifold microchannel heat sink, Int J Heat Mass Transf 46 (2003) 1553–1562.

https://doi.org/10.1016/S0017-9310(02)00443-X

[84] M. Zanfir, A. Gavriilidis, C. Wille, V. Hessel, Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: experiments and modeling, Ind Eng Chem Res 44 (2005) 1742–1751. https://doi.org/10.1021/ie049726k

[85] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, J.-L. Brisset, Plasma treatment of aqueous solutes: some chemical properties of a gliding arc in humid air, The European Physical Journal-Applied Physics 4 (1998) 171–179. https://doi.org/10.1051/epjap:1998258

[86] B. Benstaali, P. Boubert, B.G. Cheron, A. Addou, J.L. Brisset, Density and Rotational Temperature Measurements of the OH° and NO° Radicals Produced by a Gliding Arc in Humid Air, (2002). https://doi.org/10.1023/A:1021371529955

[87] D.R. Merouani, F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, A. Semmoud, A. Addou, J.L. Brisset, Influence of peroxynitrite in gliding arc discharge treatment of alizarin red s and postdischarge effects, Ind Eng Chem Res 52 (2013) 1471–1480. https://doi.org/10.1021/ie302964a

Références du chapitre I

[88] F. Abdelmalek, R.A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, Sep Purif Technol 63 (2008) 30–37. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.036

[89] E.B. Benidris, M.R. Ghezzar, A. Ma, B. Ouddane, A. Addou, Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process, Sep Purif Technol 178 (2017) 253–260. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.041

[90] D.R. Merouani, F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, A. Semmoud, A. Addou, J.L. Brisset, Influence of peroxynitrite in gliding arc discharge treatment of alizarin red s and postdischarge effects, Ind Eng Chem Res 52 (2013) 1471–1480. https://doi.org/10.1021/ie302964a

[91] M. Rahman, M.S. Hasan, R. Islam, R. Rana, A.S.M. Sayem, M.A.A. Sad, A. Matin, A. Raposo, R.P. Zandonadi, H. Han, A. Ariza-Montes, A. Vega-Muñoz, A.R. Sunny, Plasma-Activated Water for Food Safety and Quality: A Review of Recent Developments, Int J Environ Res Public Health 19 (2022). https://doi.org/10.3390/ijerph19116630

[92] J.L. Brisset, J. Pawlat, Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water, Plasma Chemistry and Plasma Processing 36 (2016) 355–381. https://doi.org/10.1007/s11090-015-9653-6.

[93] Y. Gao, K. Francis, X. Zhang, Review on formation of cold plasma activated water (PAW) and the applications in food and agriculture, Food Research International 157 (2022). https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111246

[94] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova, M. Clupek, Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2, Plasma Sources Sci Technol 23 (2014) 015019. http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015019.

[95] J.-L. Brisset, J. Pawlat, Chemical effects of air plasma species on aqueous solutes in direct and delayed exposure modes: discharge, post-discharge and plasma activated water, Plasma Chemistry and Plasma Processing 36 (2016) 355–381.

https://doi.org/10.1007/s11090-015-9653-6

[96] D. R. Merouani. Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). Doctorat en cotutelle. Université de Mostaganem et de Lille 1), (2011). http://hdl.handle.net/123456789/967

[97] D. Moussa, J.L. Brisset, Gliding arc treatment of aqueous solutions: acid and oxidizing effects of an humid air treatment, in: Hakone V International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Milovy, Czech Republic, (1996).

[98] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, J. Fu, Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO_2/water interfaces, Chemosphere 46 (2002) 871–877. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00149-7

[99] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, Environ Sci Technol 25 (1991) 1522–1529. https://doi.org/10.1021/es00021a001

[100] F. Abdelmalek, B. Benstaali, J.L. Brisset, A. Addou, Plasma degradation of dyes orange II and malachite green in water by gliding arc, oriental journal of chemistry 21 (2005) 21.

[101] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, J.L. Brisset, Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, Water Res 38 (2004) 2339–2347.

https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.02.015

[102] 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 TiO_2, Appl Catal B 72 (2007) 304–313. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008

[103] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024) 169. https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8

[104] Y. Gao, K. Francis, X. Zhang, Review on formation of cold plasma activated water (PAW)and the applications in food and agriculture, Food Research International 157, (2022). https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111246

[105] F. Abdelmalek, R.A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, Sep Purif Technol 63 (2008) 30–37. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.036

[106] F. Abdelmalek, B. Ouddane, A. Addou, Assessment of the Sediments Contamination by Heavy Metals of the Cheliff River, Algeria, (2006).

https://www.researchgate.net/publication/281473349

[107] M.R. Ghezzar, M. Belhadj, F. Abdelmalek, A. Rais, A. Addou, Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge, Int J Environ Waste Manag 2 (2008) 458–470. https://doi.org/10.1504/IJEWM.2008.021786

[108] R.E. Huie, C.L. Clifton, P. Neta, Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry 38 (1991) 477–481. https://doi.org/10.1016/1359-0197(91)90065-A

[109] 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

[110] C. Liang, C.J. Bruell, Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: experimental investigation of reaction orders, Ind Eng Chem Res 47 (2008) 2912–2918. https://doi.org/10.1021/ie070820l

[111] K.-C. Huang, R.A. Couttenye, G.E. Hoag, Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE), Chemosphere 49 (2002) 413–420. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00330-2

[112] C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple, Chemosphere 55 (2004) 1213–1223. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.029

[113] R.H. Waldemer, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, J.T. Nurmi, Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products, Environ Sci Technol 41 (2007) 1010–1015. https://doi.org/10.1021/es062237m

[114] H. Yang, G. Li, T. An, Y. Gao, J. Fu, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2: A case of sulfa drugs, Catal Today 153 (2010) 200–207. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.068

[115] C.S. Liu, C.P. Higgins, F. Wang, K. Shih, Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water, Sep Purif Technol 91 (2012) 46–51. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.047

[116] H. Herrmann, On the photolysis of simple anion and neutral molecules as sources of O−/OH, SOx− and Cl in aqueous solution, Physical Chemistry Chemical Physics 9 (2007) 3935–3964. https://doi.org/10.1039/B618565G

[117] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, J Phys Chem Ref Data 17 (1988) 1027–1284. https://doi.org/10.1063/1.555808

[118] J. Cao, W.-X. Zhang, D.G. Brown, D. Sethi, Oxidation of lindane with Fe (II)-activated sodium persulfate, Environ Eng Sci 25 (2008) 221–228. https://doi.org/10.1089/ees.2006.0244

[119] G. V Buxton, M. Bydder, G.A. Salmon, The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part II. The equilibrium SO_4^{-} + Cl-Cl^{Nsbd} + SO_4^{2-}, Physical Chemistry Chemical Physics 1 (1999) 269–273.https://doi 10.1039/A807808D

[120] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, Appl Catal B 17 (1998) 347–356. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00019-8

[121] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, Appl Catal B 49 (2004) 1–14. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010

[122] M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions, Environ Sci Technol 40 (2006) 4765–4770. https://doi.org/10.1021/es060051h

Chapitre II :
Procédés expérimentaux
et
méthodes d'analyse

Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthode d'analyse

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode de synthèse des ferrites nanométriques de type spinelle utilisant la technique sol-gel d'auto-combustion. Nous examinerons également leurs propriétés structurales, morphologiques, magnétiques optiques et électrochimiques à l'aide de techniques de caractérisation, ce qui renforce notre compréhension de leurs performances et de leurs applications potentielles dans divers domaines. Pour atteindre cet objectif, une variété de techniques de caractérisation a été utilisée pour évaluer les échantillons avec précision. Ces techniques comprennent :

- La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau, d'identifier les phases présentes et d'évaluer les paramètres de la maille cristalline.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à une analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS), permet d'observer la morphologie de l'échantillon et d'identifier sa composition élémentaire.
- Magnétométrie à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometry VSM) permet de mesurer les propriétés magnétiques des matériaux en déterminant leur courbe de magnétisation en fonction du champ appliqué
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), aide à analyser les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques au sein d'un matériau.
- Le spectre Raman, fournit des informations complémentaires sur les vibrations moléculaires, permettant d'identifier les modes de vibration spécifiques et les structures cristallines.

Pour effectuer une analyse plus approfondie des interactions de surface et du comportement du matériau lors de ses interactions avec les gaz, des techniques de réduction thermique programmée (TPR), d'adsorption thermique programmée (TPD) et d'oxydation thermique programmée (TPO) ont été utilisées. Cette approche méthodologique globale offre une compréhension approfondie des propriétés des ferrites nanométriques, renforçant ainsi notre connaissance de leur efficacité dans divers contextes catalytiques et ouvrant de nouvelles perspectives pour des applications innovantes.

II.1 Préparation de nanoferrites spinelles

Nous avons synthétisé par la méthode sol-gel auto-combustion une série de nanoferrites dopées, en maintenant des conditions opératoires constantes :

- Ferrites de cobalt dopées au magnésium ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$)
- Ferrites de cobalt dopées au nickel ($Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$)
- Ferrites de cobalt dopées au zinc ($Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$)
- Ferrites de zinc dopées au magnésium ($Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$)

pour des fractions molaires (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1).

L'acide citrique a été utilisé comme carburant et agent complexant, tandis que les nitrates de fer ($Fe(NO_3)_3,9H_2O$), de cobalt ($Co(NO_3)_2,6H_2O$), de nickel ($Ni(NO_3)_2,6H_2O$), de zinc ($Zn(NO_3)_2,6H_2O$) et de magnésium ($Mg(NO_3)_2,6H_2O$) ont été employés comme matériaux de départ, avec un rapport de 1:2.2 entre les nitrates métalliques et l'acide citrique. En fonction de la composition, la quantité appropriée de nitrates métalliques et d'acide citrique a été dissoute dans une quantité minimale d'eau déionisée pour obtenir une solution homogène. Le pH de la solution a été ajusté entre 6 et 7 sous agitation continue en ajoutant une solution diluée de NH_4OH. La solution a ensuite été chauffée à 70°C à un taux de chauffage constant tout en maintenant un brassage magnétique continu pour garantir une homogénéisation optimale (Figure II.1). À mesure que la température augmente, des signes de déshydratation sont apparus, entraînant l'ébullition et la formation de mousse autour de 100°C. Au-delà de 200°C, la solution a lentement évolué en un gel visqueux, accompagné de la libération de nouvelles molécules d'eau et de l'épaississement du gel. Un gaz rougeâtre-brun a ensuite été émis, déclenchant l'auto-combustion du gel et la propagation de la flamme, ce qui a permis la formation d'un matériau ferrite sec et léger. Les composés noirs obtenus ont ensuite été réduits en une fine poudre à l'aide d'un mortier en agate. La poudre obtenue a été calcinée dans un four à moufle (Carbolite 1100) à la température de 700°C, en maintenant un taux de chauffage constant de 10°C/min pendant 6 heures. [1,2]. Cette méthode de synthèse a l'avantage d'être simple, économique et capable de produire des nanoferrites de cobalt avec les caractéristiques souhaitées [1].

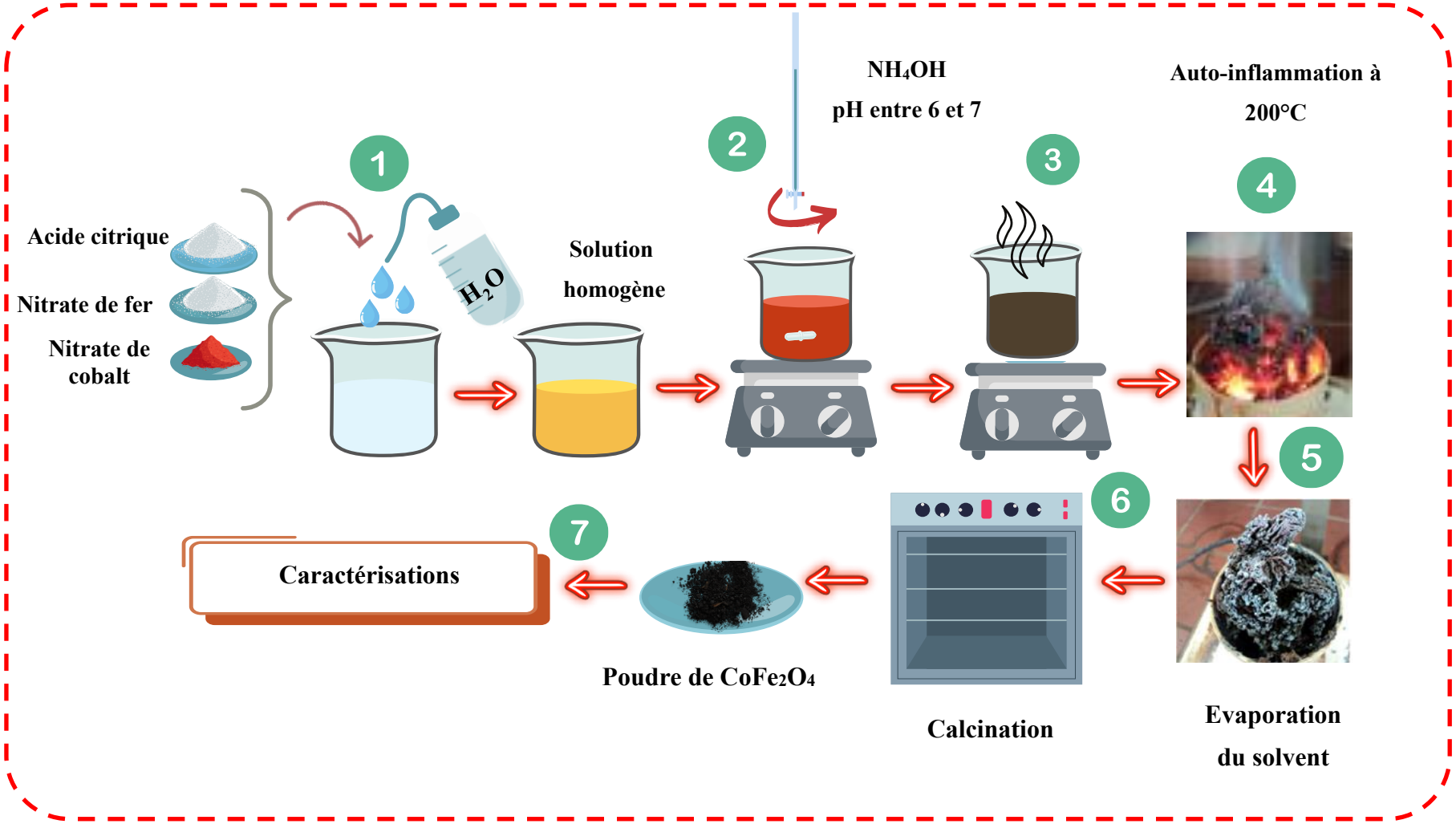

Figure II.1 Mode opératoire de synthèse par voie sol gel auto combustion des nanoferrites étudiés

II.1.1 Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés sont résumés dans le tableau II.1 incluant les formules chimiques, le degré de pureté et la marque du produit.

Tableau II.1 Liste des réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux

Réactifs	Formules	Pureté	Marque
Nitrate de fer monohydraté	$Fe(NO_3)_3,9H_2O$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate de cobalt hexahydraté	$Co(NO_3)_2,6H_2O$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate de nickel hexahydraté	$Ni(NO_3)_2,6H_2O$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate de magnésium monohydraté	$Mg(NO_3)_2,H_2O$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate de zinc monohydraté	$Zn(NO_3)_2,H_2O$	99%	Sigma-Aldrich
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	99%	Sigma-Aldrich
Ammoniaque	NH_4OH	% (solution aqueuse)	VWR

II.2 Techniques de caractérisation

Cette section décrit les méthodes expérimentales employées pour caractériser les nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) constitue un outil fondamental pour l'analyse des matériaux cristallins, fournissant des informations précises sur la structure cristalline, y compris l'identification des phases cristallines, les constantes du réseau, la taille des cristallites et d'autres propriétés structurales. Cette technique repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques du matériau [3], engendrant un phénomène de diffraction analysé à l'aide de la loi de Bragg :

$$\mathbf{n\lambda = 2dsin(\theta)} \qquad \textbf{(Eq.II.1)}$$

- **d :** distance inter-réticulaire (Å).
- **θ:** angle de Bragg (la moitié de l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté).
- **n :** ordre de diffraction (entier).
- **λ :** longueur d'onde des rayons X (1,5418 Å pour Cu Kα).

La Figure II.2 (a) illustre la condition de Bragg pour la diffraction des rayons X, tandis que la figure II.2 (b) présente une photographie du diffractomètre X'Pert PRO de PANalytical utilisé dans cette étude [4]. Les résultats sont présentés sous forme de diffractogramme, représentant l'intensité des rayons X diffusés en fonction de l'angle 2θ. Les pics de diffraction obtenus constituent une empreinte caractéristique du matériau analysé [3]. Ils sont interprétés à l'aide des indices de Miller (hkl) pour identifier et déterminer la structure cristalline.

- **Détermination de la taille des cristallites**

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer :

$$\mathbf{D_{DRX} = \frac{0,89\lambda}{\beta cos\theta}} \qquad \textbf{(Eq.II.2)}$$

- **D :** taille moyenne des cristallites (nm).
- **λ :** longueur d'onde des rayons X (1,5418 Å).
- **β :** largeur du pic à mi-hauteur (FWHM, exprimée en radians).
- **θ :** angle de Bragg correspondant au pic étudié.

- **Constante du réseau cristallin**

La constante du réseau peut être calculée grâce à la relation suivante :

$$\mathbf{a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \textbf{(Eq.II.3)}$$

- **a :** constante du réseau cristallin (Å).
- **d_{hkl} :** distance inter-réticulaire correspondant aux indices de Miller (hkl).
- **h,k,l :** indices de Miller des plans cristallins.

- **Densité cristalline**

  La densité cristalline est déterminée par la formule :

$$\rho = \frac{8M}{a^3 N_A} \qquad \textbf{(Eq.II.4)}$$

- **ρ :** densité cristalline (g/cm^3).
- **M :** masse molaire du composé (g/mol).
- **a :** constante du réseau cristallin (Å).
- **N_A :** nombre d'Avogadro.

Dans cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert, équipé d'une source Cu Kα opérant à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les données obtenues ont été affinées à l'aide du logiciel HighScore Plus, utilisant la méthode de Rietveld pour l'analyse quantitative et l'ajustement des paramètres structuraux. Ces approches ont permis d'extraire des informations détaillées sur les propriétés cristallographiques des échantillons, en vue d'applications potentielles dans divers domaines scientifiques et technologiques.

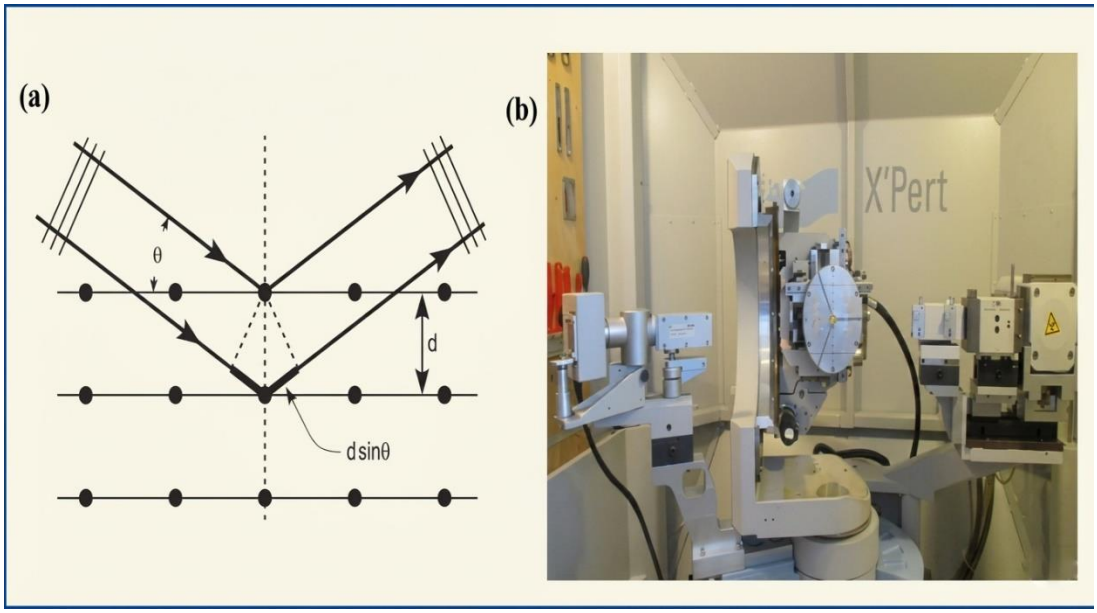

Figure II.2 (a) Condition de Bragg pour la diffraction des rayons X. (b) Photographie du diffractomètre utilisé (X'Pert PRO de PANalytical)**.**

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique qui permet d'identifier et de caractériser des composés chimiques en étudiant leur interaction avec le rayonnement infrarouge. Cette technique repose sur l'absorption des rayons infrarouges par les molécules, ce qui entraîne l'excitation des vibrations moléculaires des liaisons chimiques entre les atomes. En mesurant les longueurs d'onde des rayons absorbés et en déterminant leur intensité, il est possible d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présents dans l'échantillon. Liaison ou groupe fonctionnel apparaît à des longueurs d'onde précises [5].

- **Méthode utilisée**

L'analyse a été réalisée à l'aide de l'appareil Bruker Optics Invenio R dans une plage spectrale allant de 4000 à 200 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1}. La technique utilisée est celle de la Réflexion Totale Atténuée (ATR) en platine, où le faisceau infrarouge est directement dirigé sur la surface de l'échantillon. Cette méthode se distingue par sa simplicité de préparation et sa haute précision car une partie du faisceau est réfléchie tout en traversant légèrement la surface de l'échantillon, permettant ainsi une analyse précise des vibrations moléculaires et des liaisons chimiques. Cette analyse constitue un outil puissant pour l'identification des composants chimiques en fournissant des informations détaillées sur les groupes fonctionnels et la structure moléculaire de l'échantillon étudié. Dans certains cas, nous avons utilisé la technique de pastillage avec du KBr. La technique de pastillage avec le bromure de potassium (KBr) est couramment utilisée en spectroscopie infrarouge (IR) pour préparer des échantillons solides avant leur analyse. Cette méthode permet de former des pastilles transparentes qui facilitent le passage des rayons infrarouges et donc l'obtention de spectres de haute qualité.

La technique de pastillage avec le bromure de potassium (KBr) en spectroscopie IR consiste à mélanger l'échantillon (1-2 mg) avec environ 200 mg de KBr finement broyé, puis à comprimer ce mélange sous une pression de 10 tonnes (environ 100 MPa) pour former une pastille de 13 mm de diamètre adaptée à l'analyse des bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'échantillon. KBr doit être très pur (qualité spectroscopique) et totalement anhydre. Plage spectrale 4000-400 cm^{-1} pour l'appareil utilisé [5,6].

II.2.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique analytique avancée utilisée pour étudier et documenter les caractéristiques morphologiques des objets à un niveau précis. Le principe fondamental de cette technique repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons, ce qui génère des électrons secondaires de faible énergie en raison de l'interaction entre le faisceau et la surface de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont ensuite collectés, amplifiés et détectés, permettant l'analyse des signaux obtenus pour reconstruire une image précise de la surface en fonction de l'intensité du courant électrique généré. Ainsi, cette technique fournit une topographie complète de l'échantillon, contribuant à fournir des informations détaillées sur sa structure de surface [7].

- **Préparation des échantillons pour l'imagerie MEB**

L'appareil se compose d'une source d'électrons et d'une colonne équipée de lentilles électromagnétiques, permettant de focaliser le faisceau électronique généré par le canon. Les électrons sont produits par le canon situé à l'extrémité supérieure de la colonne, traversent les lentilles et sont accélérés avant de frapper la surface de l'échantillon. Ce processus génère des émissions telles que des électrons secondaires (SEM), des électrons rétrodiffusés et des rayons X (EDS), qui sont recueillis par un détecteur et transformés en images illustrant les caractéristiques de surface de l'échantillon [8].

II.2.4 Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique utilisée pour déterminer la composition chimique des éléments dans les matériaux. Cette technique repose sur la détection des rayons X caractéristiques émis par les atomes de l'échantillon lorsqu'ils interagissent avec un faisceau d'électrons. L'EDS est généralement combinée avec le microscope électronique à balayage pour permettre une analyse précise des composants de l'échantillon à l'échelle microscopique.

- **Principe de fonctionnement de l'EDS**

Le principe de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) repose sur l'excitation des atomes dans l'échantillon par un faisceau d'électrons à haute énergie. Cette interaction provoque le transfert des électrons d'orbites internes vers des niveaux d'énergie supérieurs, créant ainsi des vides qui seront ensuite remplis par des électrons venant de niveaux d'énergie plus élevés. En conséquence, des rayons

X caractéristiques de chaque élément sont émis, et ces rayons sont capturés par des détecteurs associés au microscope électronique à balayage. Le spectre généré est ensuite analysé pour identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Cette technique permet également d'étudier la distribution locale des éléments et de déterminer la composition chimique de l'échantillon au niveau atomique. Elle constitue un outil essentiel pour la caractérisation des éléments à l'échelle microscopique avec une grande précision

- **Appareillage**

Dans cette étude, la morphologie des échantillons a été analysée à l'aide du microscope (**JEOL JSM-6360),** tandis que la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) a été appliquée pour étudier leur composition chimique et élémentaire.

II.2.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique utilisée pour étudier les interactions entre la lumière et la matière en mesurant la diffusion de la lumière résultant de l'interaction d'un faisceau lumineux avec les molécules de l'échantillon. L'objectif principal de la spectroscopie Raman est de détecter les vibrations moléculaires non visibles en infra rouge, fournissant ainsi des informations sur la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés physiques du matériau. Cette technique complète la spectroscopie dans l'infrarouge (IR), mais utilise un mécanisme différent pour interagir avec les molécules [9].

- **Appareillage**

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser les modes de phonons dans les nanoferrites spinelles synthétisées. Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de 150 à 900 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre LABRAM-HR équipé d'un détecteur CCD (Charge-Coupled Device ou Dispositif à Transfert de Charge) refroidi à l'azote liquide. Les mesures Raman ont été réalisées en utilisant une source laser de longueur d'onde 6328 Å, avec une intensité optique maintenue à 0,1 mW à la surface de l'échantillon, afin d'éviter tout dommage potentiel à cette dernière. Dans le cas du spectromètre LABRAM-HR, le CCD est utilisé pour capturer les spectres Raman avec une précision élevée et une grande résolution spectrale, ce qui le rend essentiel pour des analyses fines de matériaux.

II.2.6 Magnétomètrie à échantillon vibrant (VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est un appareil utilisé pour mesurer les propriétés magnétiques des matériaux. Il permet de déterminer l'intensité et la direction de l'aimantation dans des matériaux magnétiques, tels que les oxydes de fer et les nanomatériaux, afin de mieux comprendre leur comportement magnétique et leurs applications potentielles.

- **Principe**

Le fonctionnement du VSM repose sur la loi de Faraday de l'induction électromagnétique, qui stipule qu'un changement de flux magnétique dans une bobine génère une tension électrique mesurable.

- **Génération d'un champ magnétique**
  L'échantillon est placé dans un champ magnétique constant, ce qui induit une aimantation dans le matériau.
- **Vibration de l'échantillon**
  L'échantillon est mis en vibration mécanique par un moteur, provoquant un changement périodique du flux magnétique autour de lui.
- **Mesure du signal magnétique**
  Les variations du flux magnétique génèrent un signal électrique dans une bobine de détection située à proximité de l'échantillon. Ce signal est utilisé pour calculer les propriétés magnétiques de l'échantillon.

- **Appareillage**

Les mesures de l'aimantation ont été effectuées à température ambiante à l'aide du magnétomètre à échantillon vibrant (Microsense EZ9 Brandt), avec une sensibilité de 10^{-5} emu (unité électromagnétique). Les paramètres magnétiques extraits de la boucle d'hystérésis incluent :

- **Le champ coercitif (Hc)** : la force magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente.
- **L'aimantation rémanente (Mr)** : l'aimantation qui reste dans l'échantillon après suppression du champ magnétique.
- **L'aimantation à saturation (Ms)** : la valeur maximale de l'aimantation que le matériau peut atteindre.

- **Le rapport de squareness (R = Mr/Ms)** : un indicateur de la relation entre l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation

II.2.7 Détermination de l'énergie de gap (E_g)

L'énergie de bande interdite (E_g) des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (où x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ;0,75 et 1) a été déterminée à partir des courbes de Tauc, obtenues à partir des données d'absorption UV-Vis à l'état solide. Cette méthode repose sur la relation suivante :

$$(\boldsymbol{\alpha h\nu})^{\mathbf{1/n}} = \mathbf{B}(\mathbf{h\nu} - \mathbf{E_g}) \qquad \textbf{(Eq.II.5)}$$

Où

- $\boldsymbol{h\nu}$ **:** est l'énergie du photon
- $\boldsymbol{\alpha}$ **:** le coefficient d'absorption
- **B :** une constante de proportionnalité
- la valeur de l'exposant (n) indique la nature de la transition électronique.

Dans l'équation de Tauc, la transition optique est considérée comme directe si n est égal 2, valeur représentant la capacité du matériau à absorber et à émettre directement les photons de lumière, ce qui lui confère une bonne efficacité. La transition optique est considérée comme indirecte si n est égal 1/2. Le graphe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de hν permet d'identifier la nature de la transition optique et de déterminer le gap (E_g). E_g est déterminé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ à l'intersection avec l'axe des abscisses hν.

II.2.8 Technique de Réduction Programmée en Température (Temperature-Programmed Reduction - TPR)

La technique de réduction programmée en température (TPR) est l'une des techniques analytiques dynamiques utilisées pour étudier la réductibilité des oxydes métalliques ou des ions métalliques dans les matériaux catalytiques. Cette technique fournit des informations précieuses sur le comportement de la réaction entre les oxydes métalliques et l'hydrogène à différentes températures, contribuant ainsi à l'évaluation des propriétés chimiques et physiques des matériaux catalytiques.

- **Principe de la technique**

Le principe de la réduction programmée en température repose sur le passage d'un gaz d'hydrogène dilué (5% H_2 dans un gaz inerte comme l'argon) à travers l'échantillon à analyser avec une augmentation progressive de la température à un taux de chauffage défini. Au cours de ce processus, les oxydes métalliques ou les ions métalliques subissent une réduction pour se transformer en leur état métallique actif [10]. La mesure précise de la consommation d'hydrogène lors de l'élévation de la température permet d'obtenir des informations essentielles, notamment :

- La température à laquelle se produit la réduction.
- L'état chimique des métaux, qu'ils soient sous forme d'oxydes ou d'ions métalliques.
- La force de l'interaction métal-support (Metal-Support Interaction).
- La taille des particules métalliques produites.

- **Méthode expérimentale**

La réduction programmée en température est réalisée selon des étapes expérimentales suivantes :

1- L'échantillon est placé dans un réacteur spécialement conçu, sous des conditions de contrôle strictes.

2- Un mélange gazeux composé d'hydrogène dilué (5 % H_2) dans un milieu inerte comme l'argon est introduit avec un débit constant.

3- L'échantillon est chauffé progressivement à un taux de chauffage, généralement compris entre 5 et 10°C par minute, avec une surveillance précise de la température.

4- La consommation d'hydrogène est mesurée à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD), capable de détecter les faibles variations du signal thermique générées par la réaction.

- **Importance de la technique dans la science des matériaux**

La technique TPR est considérée comme un outil fondamental dans la science des matériaux, car elle permet de caractériser les matériaux catalytiques et d'étudier leur comportement sous diverses conditions de fonctionnement. Elle contribue également à :

- Identifier l'effet des éléments ajoutés sur les propriétés de réduction.
- Améliorer les performances des catalyseurs en déterminant les facteurs influençant leur réactivité.

Grâce à sa précision et à son efficacité, la TPR joue un rôle central dans les recherches visant à développer des matériaux catalytiques plus durables et plus performants, renforçant ainsi son importance dans les applications industrielles et environnementales [11].

II.2.9 Technique de Désorption Programmée en Température (Temperature-Programmed Désorption - TPD)

C'est une technique dynamique utilisée pour évaluer la force des interactions entre la surface d'un matériau et les gaz adsorbés, ainsi que pour caractériser et étudier les sites réactifs disponibles sur les catalyseurs [12,13].

- **Principe de la technique**

La technique de désorption programmée en température (TPD) repose sur l'application d'un chauffage progressif avec un taux constant sur un échantillon préalablement traité par l'adsorption d'un gaz réactif tel que H_2. Cette technique se déroule en deux étapes principales **:** l'étape d'adsorption, durant laquelle le gaz réactif est adsorbé à la surface de l'échantillon à une température basse, et l'étape de désorption, qui commence lorsque l'échantillon est chauffé progressivement, provoquant la libération du gaz adsorbé de la surface à des températures différentes en fonction de la force d'interaction entre la surface et le gaz adsorbé [13] La quantité de gaz désorbé est enregistrée en fonction de la température sous la forme d'une courbe TPD, où les pics thermiques qui apparaissent sur cette courbe représentent les températures auxquelles les matériaux adsorbés sont libérés. Ces pics sont utilisés pour déterminer **les** propriétés réactives de la surface, telles que la force des liaisons entre la surface et le gaz adsorbé, ainsi que le nombre et la diversité des sites réactifs [14].

- **Importance de la technique TPD**

La technique de désorption programmée en température (TPD) est un outil efficace pour étudier le comportement de surface des matériaux. Elle contribue à :

- Déterminer la force des interactions entre les matériaux adsorbés et la surface.
- Caractériser les sites actifs sur les catalyseurs et les matériaux solides.
- Étudier l'acidité et la distribution des sites acides sur la surface.
- Évaluer les performances des catalyseurs et comprendre les réactions de surface dans différents systèmes.

➢ **Applications de la technique TPD**

La technique TPD est largement utilisée pour :

- La caractérisation des catalyseurs solides et la détermination de l'efficacité des sites réactifs.
- L'analyse des matériaux nanostructures utilisés dans les applications environnementales et industrielles.
- La compréhension du comportement des matériaux bimétalliques et l'étude de l'effet des ajouts ou du dopage sur les propriétés de surface.

II.2.10 Technique d'Oxydation Programmée en Température (Temperature-Programmed Oxydation - TPO)

L'oxydation programmée thermiquement (TPO) est une technique d'analyse thermique utilisée pour étudier le comportement d'oxydation du carbone ou des dépôts organiques (coke) déposés sur la surface des matériaux catalytiques. Cette technique vise à comprendre la cinétique de la réaction et les propriétés des matériaux déposés sur le catalyseur lorsqu'il est chauffé progressivement en présence d'un gaz oxydant. Grâce à ce processus, il est possible d'analyser les effets des dépôts sur l'efficacité du catalyseur et de déterminer la température d'oxydation [15].

➢ **Principe de la technique TPO**

La technique TPO repose sur le chauffage de l'échantillon à un taux de chaleur constant dans un environnement gazeux contenant de l'oxygène ou un mélange de gaz oxydants (comme l'air ou un mélange de O_2/Ar). Avec l'augmentation de la température, l'oxydation du carbone déposé (coke) à la surface du catalyseur est stimulée, ce qui entraîne l'émission de gaz tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et le monoxyde de carbone (CO). Ces gaz émis sont mesurés et analysés à l'aide d'instruments de mesure précis pour déterminer les caractéristiques de l'oxydation et l'efficacité du processus, ce qui fournit une compréhension approfondie des cinétiques d'oxydation et de leur impact sur la performance du catalyseur [16,17].

➢ **Mesures de chimisorption**

Les analyses de chimisorption ont été effectuées à l'aide de l'appareil Micromeritics (Chemisorb 2750) connecté au Logiciel (ChemiSoft TPx). La réduction programmée en température (TPR), l'oxydation programmée en température (TPO) et des analyses de désorption programmée en température (TPD) ont été réalisées sous 5% H_2/Ar (5% H_2 et 95% Ar), (5% O_2/He) et (10% NH_3/He) mélanges gazeux à des températures allant jusqu'à 800°C, respectivement [2].

II.3 Production d'hydrogène

Dans cette étude, nous avons évalué l'efficacité d'une variété de catalyseurs pour la production d'hydrogène par la méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) en présence de méthanol. Les expériences ont porté sur quatre types de ferrites spinelles catalytiques, à savoir : $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ avec x = (0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1).
Les matériaux chimiques et les appareils utilisés dans les expériences de décomposition méthanolytique sont documentés en détail dans les tableaux (II.2 et II.3).

Tableau II.2 Produits chimiques utilisés dans les expériences

Produits chemiques	Marque
Borohydrure de sodium ($NaBH_4$) 99 %	ACROS
Méthanol (CH_3OH)	MERCK

Cette étude vise à explorer et optimiser les performances des catalyseurs pour la décomposition efficace du borohydrure de sodium, contribuant ainsi à la production d'hydrogène comme carburant propre et alternative durable

Tableau II.3 Appareils utilisés dans les expériences

Appareil	Marque
Balance précise	AXIS
Bain-marie	VWR
Agitateur magnétique	ISOTHERM
Cylindres gradués (5-500 mL)	GLASSCO
Ballon à fond rond (100 mL)	ISOTHERM
Bouchons en caoutchouc à bord relevé	ROTH
Thermomètre	IKA (ETS – D5)
Burette pour la mesure du gaz	LAMTEK

II.3.1 Processus de génération d'hydrogène

Selon le protocole type, 50 mg de catalyseur nanoferrites sont placés dans un flacon en verre hermétiquement fermé, auquel on ajoute 1,25% de $NaBH_4$. Ce mélange est ensuite introduit dans un bain-marie maintenu à une température de 30°C. La production d'hydrogène est surveillée au fil du temps à l'aide d'un dispositif gradué rempli d'eau. Au début de l'expérience (t = 0), 10 mL de méthanol sont injectés dans le flacon contenant le catalyseur et la solution de $NaBH_4$ générant de l'hydrogène qui déplace proportionnellement l'eau dans le dispositif gradué (Figure II.3). La quantité d'hydrogène produite est déterminée par le volume d'eau déplacée. Les taux de génération d'hydrogène (HGR) sont ensuite comparés pour identifier le catalyseur le plus actif. Le HGR est calculé en fonction du volume d'hydrogène (H_2) produit par unité de temps (en minutes) et normalisé par gramme de catalyseur. La formule utilisée pour le HGR est la suivante :

$$\boldsymbol{HGR = \frac{V(mL)}{m_{cat}(g) * t(\mathrm{min})}} \qquad \textbf{(Eq.II.6)}$$

Où

HGR : est le taux de production d'hydrogène,

V : est le volume total d'hydrogène (mL)

t : est le temps de réaction (min)

$\mathbf{m_{cat}}$: est la masse du catalyseur (g).

Plusieurs paramètres influençant le HGR ont été étudiés, notamment :

- La quantité de catalyseur (de 25 à 150 mg).
- Le volume de méthanol (de 2 à 10 mL).
- La concentration de borohydrure de sodium (de 0,5% à 1,5%).
- La température (de 25 à 60°C).

Enfin, l'énergie d'activation a été calculée en utilisant l'équation d'Arrhenius.

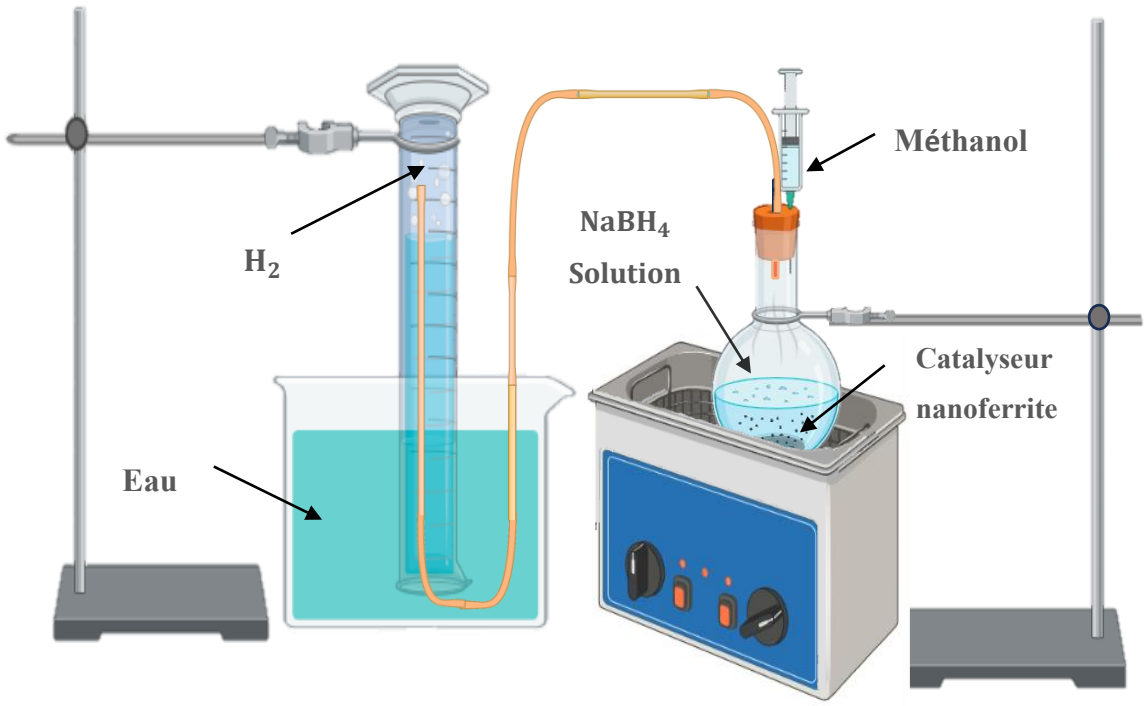

Figure II.3 Représentation schématique du dispositif expérimental de génération d'hydrogène.

II.3.2 Test de réutilisation du catalyseur

Les tests de réutilisation du catalyseur ont été effectués sur le catalyseur $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ dans des conditions de fonctionnement optimales (10 mL de méthanol, 0,025 g de catalyseur, 0,150 g de $NaBH_4$ à 60°C). La réutilisabilité du catalyseur a été testée en réalisant cinq réactions de méthanolisation successives sous les mêmes conditions expérimentales. Après chaque réaction, le catalyseur a été filtré, lavé avec de l'eau déionisée et de l'éthanol, puis séché à 105°C pendant 24 heures avant d'être réutilisé.

II.4 Protocole expérimentale pour l'élimination de l'AG 25

II.4.1 Polluant modèle utilisé

a. Acide vert 25 (AG25)

L'acide vert 25 (AG25) est un colorant synthétique appartenant à la famille des anthraquinones et est largement utilisé dans les industries du textile, du cuir et du papier. Il possède une structure chimique stable et une grande solubilité dans l'eau, ce qui le rend difficile à traiter en raison de son long temps de séjour dans les eaux usées. Le colorant est composé de la base 1,4-diamino-diaminoanthroquinone et de groupes sulfonates ($-SO_3^-$) dans sa structure, ce qui augmente sa solubilité dans l'eau et renforce son interaction avec les substrats hydrophiles. L'AG25 est utilisé pour teindre les fibres naturelles et synthétiques, telles que la laine et le polyamide ; il est également utilisé dans l'industrie du papier et du cuir. Il peut être ajouté à des formulations de teintures capillaires non oxydantes jusqu'à 0,3 %. Grâce à sa structure chimique stable, le colorant résiste aux températures élevées et à la photodégradation, ce qui le rend idéal pour une utilisation industrielle. Cette caractéristique reflète l'effet de leur composition chimique sur la couleur et la stabilité. Malgré ses avantages industriels, l'AG25 constitue une menace pour l'environnement, car il suscite des inquiétudes en raison de sa persistance dans l'environnement et des risques potentiels qu'il présente pour les organismes aquatiques. Il est donc nécessaire de mettre au point des technologies de traitement efficaces pour l'éliminer en toute sécurité des eaux usées [18,19].

b. Structure chimique

La formule moléculaire de l'acide vert 25 est $C_{28}H_{22}N_2O_8S_2Na_2$ avec un poids moléculaire de 622,58 g/mol. La structure de colorant est caractérisée par la présence d'un noyau anthraquinonique, lequel joue un rôle essentiel dans sa stabilité et ses propriétés colorantes. Ce noyau est fonctionnalisé par l'adjonction de deux groupes acide sulfonique, ce qui accroit sa solubilité dans diverses solutions, notamment l'eau. Cette configuration moléculaire confère au colorant sa teinte distinctive tout en renforçant sa résistance à la dégradation et à sa stabilité. La figure II.4 présente la structure semi-développée ainsi qu'une représentation en trois dimensions (3D) de la molécule d'AG25.

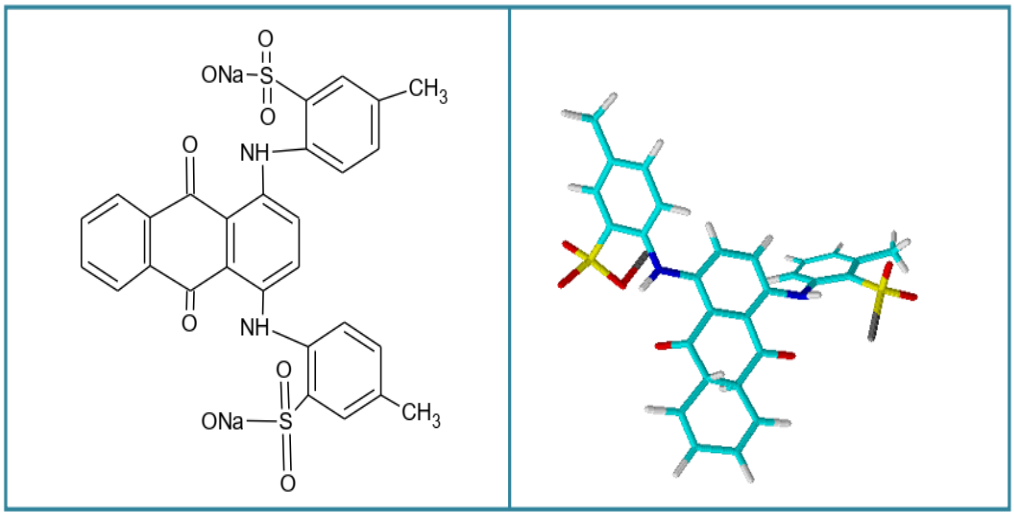

Figure II.4 Structure semi développée et en 3D de l'AG25.

c. Propriétés physico-chimiques

Le tableau II.4 regroupe quelques-unes des caractéristiques physico-chimiques de l'AG25 :

Tableau II.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'Acide Vert 25

Propriétés	**Valeurs**
Formule moléculaire	$C_{28}H_{22}N_2O_8S_2Na_2$
Poids moléculaire	622,58 g/mol
Apparence	Poudre vert foncé
Solubilité	Soluble dans l'eau, acétone et le diméthylsulfoxyde (DMSO)
Stabilité	Haute stabilité due à la structure anthraquinonique
Abréviation	AG25
Nom IUPAC	Sel disodique de l'acide 2,3-dihydroxy-1,4-diaminoanthraquinone-4-sulfonique.

II.5 Dispositif plasmagène

II.5.1 Décharge à arc glissant (Gliding Arc Discharge) (GAD)

La décharge à arc glissant (GAD) a été initialement développée comme une méthode efficace pour générer des plasmas non thermiques à pression atmosphérique. Cette technique trouve ses origines dans les applications de traitement de gaz et de pollution, mais s'est rapidement étendue à divers domaines, comme la chimie plasma, le traitement de l'eau, la synthèse de nanoparticules, la production d'hydrogène, la désinfection médicale, la conservation des aliments, la destruction des gaz toxiques, ainsi que le traitement des surfaces [20–24]. Le dispositif expérimental de GAD utilisé dans cette étude a subi des modifications depuis sa conception, comme illustré dans la Figure II.5. Le processus implique le passage d'un gaz comprimé à travers un flacon d'eau pour la saturer. Un arc électrique est généré entre deux électrodes en aluminium divergentes, reliées à un transformateur haute tension, créant une différence de potentiel alternatif de 9000 V. Le fonctionnement détaillé de la décharge à arc glissant a été décrit dans nombreux travaux [1,24–26].

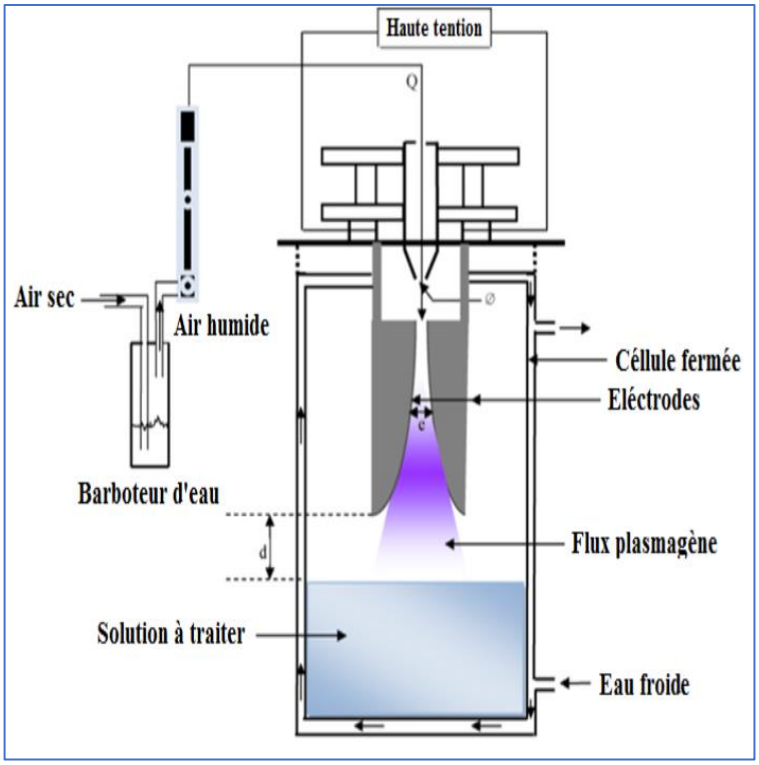

Figure II.5 Schéma du dispositif plasmagène

Nous avons maintenu les paramètres optimums précédemment utilisés [27] dans l'ensemble de nos expérimentations.

Le diamètre de la buse d'admission du gaz, Φ = 1mm,

- ✓ La distance inter-électrode, e = 3mm,
- ✓ La nature du gaz plasma : air comprimé
- ✓ La distance entre les électrodes et la surface de la solution à traiter, d = 3cm
- ✓ Le débit de gaz, Q = 700 $L.h^{-1}$.

II.5.2 Production d'eau activée par GAD

L'eau activée par plasma (PAW) utilisée dans cette étude a été préparée en exposant de l'eau ultrapure ou distillée à une décharge à arc glissant (GAD) pendant une durée déterminée. La décharge à arc glissant génère des espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (RONS : Reactive Oxygen and Nitrogen Species), qui jouent un rôle essentiel dans les applications chimiques et biologiques. Les RONS incluent des espèces comme l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$), et des formes réactives de l'azote comme le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2) [1,28,29].

Pour les expériences, 100 mL d'eau ont été placés dans un récipient en Pyrex de 400 mL et soumis au plasma pendant 30 secs puis arrêt de la décharge. Par la suite, une solution du colorant AG25 a été rapidement ajoutée à l'eau activée pour obtenir une concentration finale de 75 µM. La solution a ensuite été laissée à l'air libre pendant différentes périodes post-décharge (t_{TPDR}). Ce mode utilise le développement autonome des réactions chimiques dans la solution après l'arrêt de la décharge, variant de 30 min à 6 h avant analyse. Cette méthode nous a permis d'évaluer l'efficacité du PAW dans la décoloration du colorant AG25 à différents intervalles de temps, fournissant ainsi des informations sur son potentiel en tant que solution innovante pour le traitement de l'eau.

II.5.3 Traitement hybride de l'eau activée par plasma PAW/ $CoFe_2O_4$ (NFCo)

Dans un premier temps, nous avons activé 100 mL d'eau ultrapure pendant 30 secs à l'aide de la décharge à arc glissant. Ensuite, nous avons ajouté le colorant AG25 à l'eau activée par plasma (PAW) pour atteindre une concentration finale de 75 µM. Nous avons ensuite incorporé différentes quantités de $CoFe_2O_4$ dans la solution afin d'obtenir des concentrations de 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 g/L. Le mélange a été agité magnétiquement puis analyser à divers temps post-décharge (t_{TPDR}) : (30 ; 60 ;90 ;120 ; 150 ; 180 ;240 ; 300 et 360 min). Nos expériences avaient pour objectif d'évaluer l'effet de l'eau

activée par plasma combinée à différentes concentrations de $CoFe_2O_4$ sur la dégradation du colorant AG25 (Figure II.6).

II.5.4 Traitement hybride de l'eau activée par plasma PAW/NFCo/UV

Dans ce processus de traitement hybride (Figure II.6), l'eau ultrapure (UP) est d'abord activée à l'aide de la décharge pendant 30 secs. Des concentrations spécifiques de $CoFe_2O_4$ (NFCo) et de colorant AG25 (75 µM) sont ensuite ajoutées à la solution d'eau activée. Le mélange résultant est exposé au rayonnement UV pendant 60 min. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps durant l'exposition aux UV pour déterminer le taux de dégradation du colorant. Ce traitement hybride combine les effets synergiques de l'eau activée par plasma, des nanoferrites de cobalt et du rayonnement UV, dans le but d'améliorer la dégradation du colorant et d'offrir une solution de traitement de l'eau plus efficace et performante.

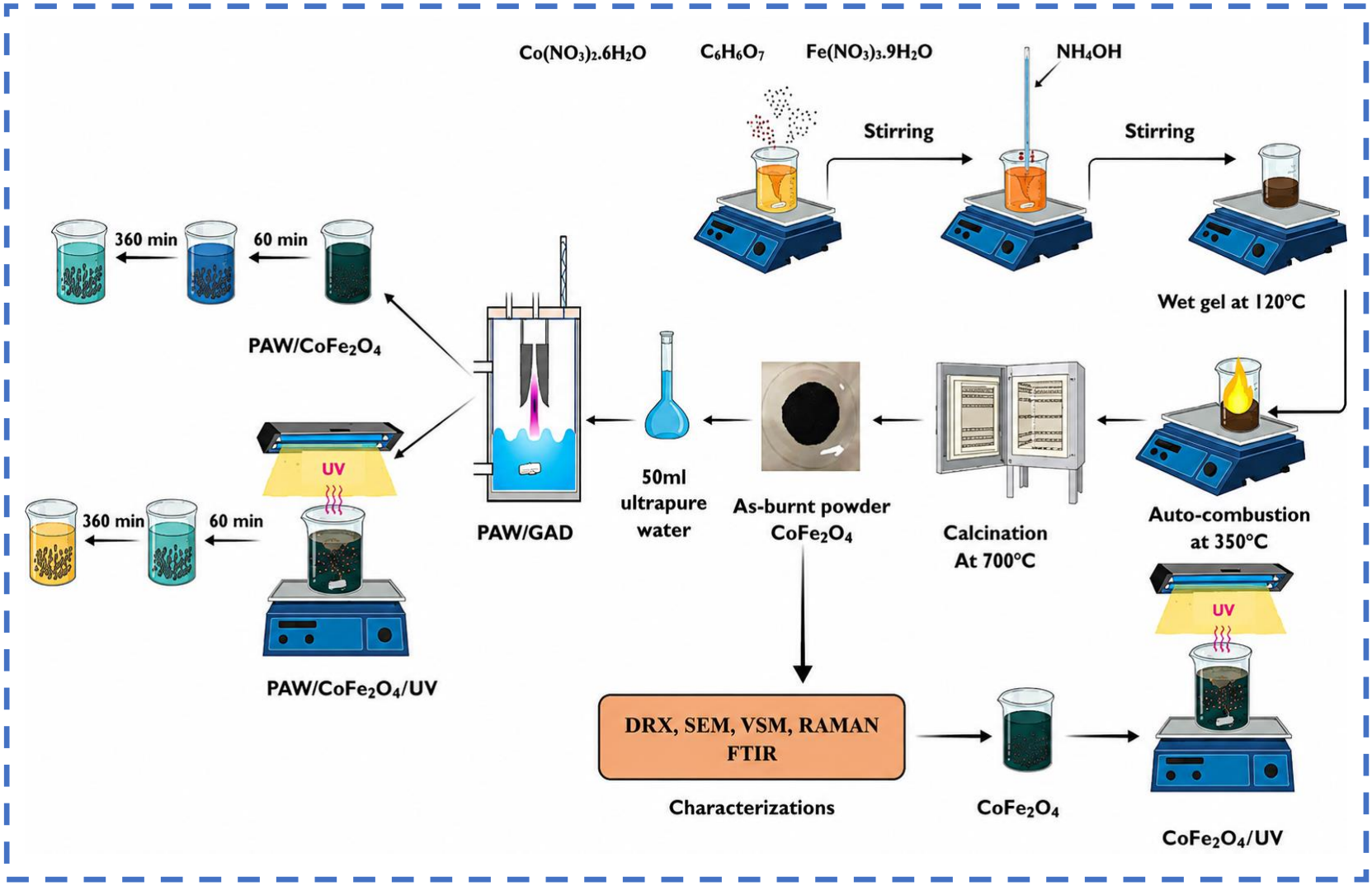

Figure II.6 Représentation schématique des différentes étapes : synthèse, caractérisation structurale, préparation de l'eau activée par plasma GAD, traitements et applications photocatalytiques pour la dégradation de l'AG25.

II.6 Activation du peroxodisulfate (PS)

Dans cette étude, une série d'expériences a été réalisée pour étudier l'efficacité du système $CoFe_2O_4$/PS/UV dans la dégradation du colorant AG25, en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme oxydant et la lumière ultraviolette (UV) comme source pour activer le processus de photodégradation, comme illustré dans la figure II.9.

Tableau II.5 Liste des produits chimiques utilisés

Produit	Formule Chemique	Masse molaire g/mol	Pureté	Provenance
Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$	270,32	≥ 98	Sigma-Aldrich
Iodure de potassium	KI	166,00	≥ 99	Sigma-Aldrich
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	84,01	≥ 99	Sigma-Aldrich
Éthanol	C_2H_5OH	46,07	96	Sigma-Aldrich
Méthanol	CH_3OH	32,04	99,9	Sigma-Aldrich
Alcool tert-butyl	$(CH_3)_3COH$	74,12	99	Sigma-Aldrich
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	292,24	99	Sigma-Aldrich
Dichromate de Potassium	$K_2Cr_2O_7$	294,18	99,8	Sigma-Aldrich
Acide benzoïque	C_6H_5COOH	122,12	≥ 99	Sigma-Aldrich
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	176,12	≥ 99	Sigma-Aldrich
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	169,87	≥ 99	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	≥ 99	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	-	35–38	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	99	Sigma-Aldrich
Acide vert AG25	$C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$	622,58	99	Sigma-Aldrich

II.6.1 Source irradiation

- **Lampe UV**

La source d'irradiation lumineuse utilisée dans cette étude est une lampe à vapeur de mercure basse pression de marque Helios (modèle UV-A), émettant principalement à une longueur d'onde de 365 nm (Figure II.7). Cette lampe est équipée d'un système de circulation d'eau qui assure l'absorption des radiations infrarouges, permettant ainsi d'éviter la surchauffe du réacteur et du milieu réactionnel. La durée de vie de la lampe est d'environ 9000 heures [1].

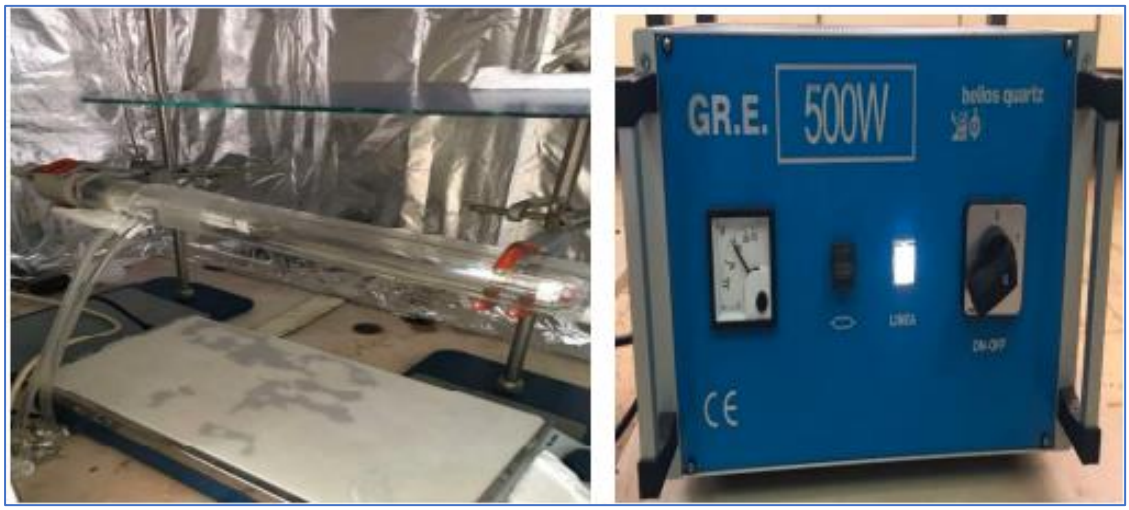

Figure II.7 Le réacteur photochimique doté de sa lampe UV.

Le spectre d'émission de la lampe (figure II.8) est compris entre 200 et 500 nm avec un maximum dans le domaine UV-A à 365 nm et des intensités importantes à 415 et 440 nm dans le visible.

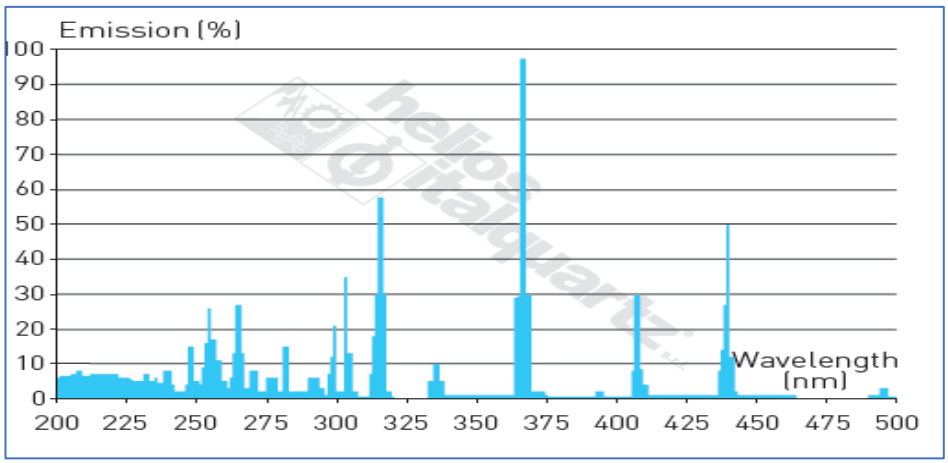

Figure II.8 Le spectre d'émission de la lampe

II.6.2 Méthodologie

Les expériences ont été menées selon la méthodologie suivante (Figure II.9) où un volume de 50 mL de solution de colorant AG25 à une concentration de 75 µM a été traité dans un réacteur en verre de 50 mL, placé sur un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution. L'étude a été réalisée d'abord dans l'obscurité pour atteindre un équilibre adsorption-désorption, puis sous rayonnement UV à l'aide de la lampe décrite ci-dessus. Afin d'assurer la pureté des réactions, toutes les solutions réactives ont été préparées avec de l'eau distillée. L'étude a porté sur l'influence de plusieurs facteurs sur l'efficacité de la photodégradation, notamment la concentration en peroxodisulfate, la concentration en catalyseur, le pH de la solution et la concentration initiale du colorant AG25.

Les solutions d'AG25 ont été préparées par dilution séquentielle à partir d'une solution mère à des concentrations bien définies. Le pH a été ajusté à l'aide d'une solution de HCl (0,1M) pour un milieu acide et de NaOH (0,1M) pour un milieu basique, compte tenu de l'influence significative du pH sur l'efficacité des processus de photodégradation. Au début de chaque expérience, la solution de colorant a été mélangée avec des quantités précises de peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) (variant de 0,02 à 0,75 g/L et de catalyseur variant de 0,2 à 3 g/L). Les solutions ont été maintenues sous agitation modérée dans l'obscurité pendant 20 min pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption, puis soumises au rayonnement UV pour déclencher l'activité photocatalytique. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Pour suivre la cinétique de dégradation, des échantillons de 1 mL ont été prélevés à intervalles de temps réguliers, puis centrifugés à 20000 tours/min et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. L'absorbance a été mesurée à la longueur d'onde optimale d'absorption du colorant AG25, soit 645 nm, permettant de déterminer la concentration restante et d'en calculer le pourcentage d'élimination. Cette étude fournit des données précieuses sur l'efficacité du système PS/NFCo/UV dans la dégradation des colorants organiques et met en évidence les mécanismes associés à l'oxydation photocatalytique. Les résultats obtenus contribuent à l'amélioration des applications de traitement environnemental utilisant des systèmes de photocatalyse.

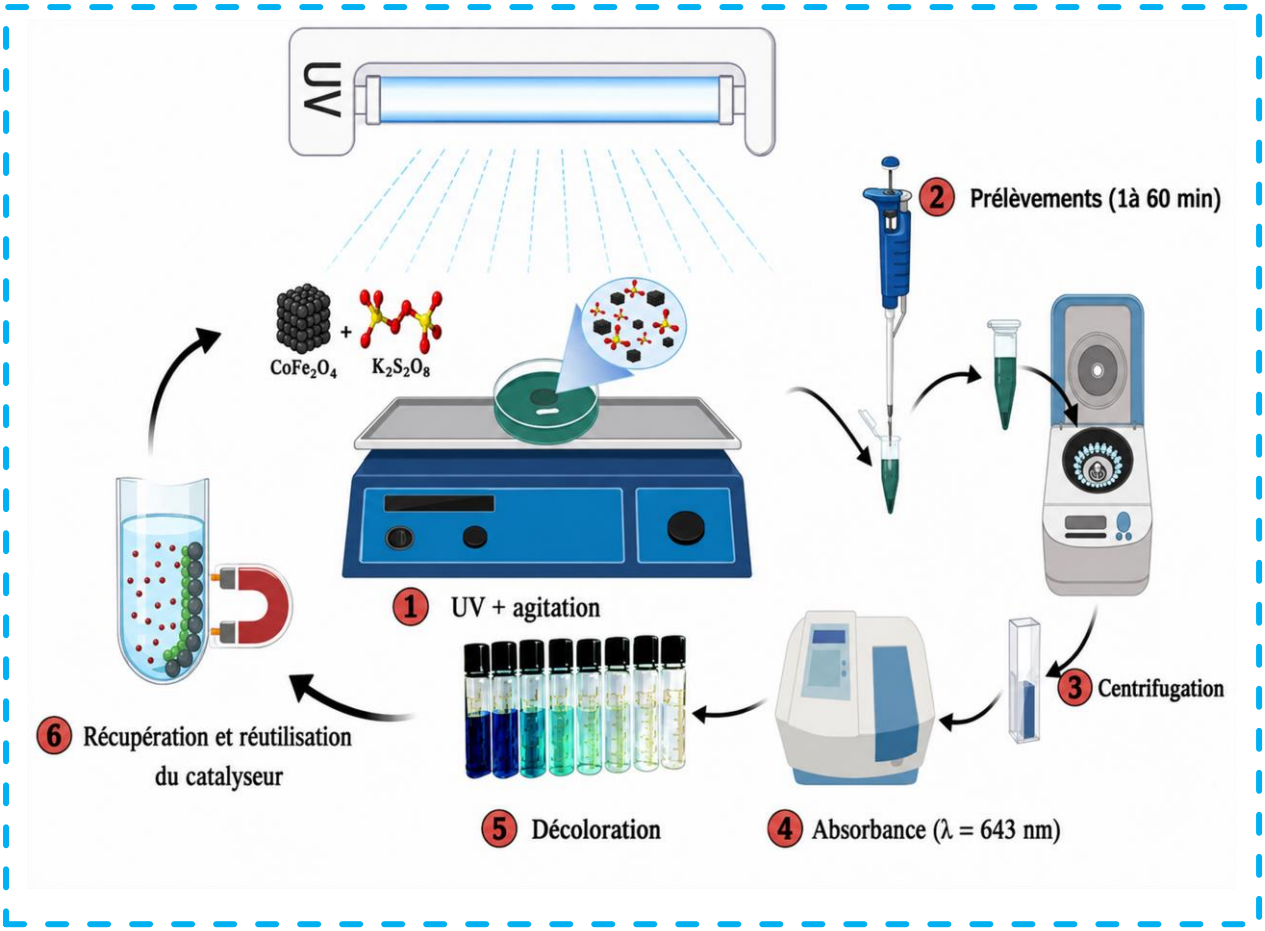

Figure II.9 Dispositif expérimental de l'activation du peroxodisulfate par le système nanoferrite/UV pour la photodégradation du colorant AG25

II.6.3 Effet des Scavengers sur la dégradation de l'AG25

Cette étude vise à explorer l'effet de divers inhibiteurs sur la dégradation de l'AG25 en utilisant le système PS/NFCo/UV. Une solution de colorant a été préparée à une concentration de 75 µM dans un volume de 50 mL d'eau, et un ensemble d'inhibiteurs a été ajouté séparément afin d'évaluer leur rôle dans l'inactivation des espèces réactives impliquées dans le processus de dégradation. Les inhibiteurs utilisés dans cette étude étaient le chlorure de sodium (NaCl), l'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$), l'acide benzoïque ($C_7H_6O_2$), le nitrate d'argent ($AgNO_3$), l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique ($C_{10}H_{16}N_2O_8$), l'iodure de potassium (KI), le bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) et le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), tous préparés à une concentration fixe de 10 mM. De plus, des inhibiteurs organiques tels que le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH) et le tert-butanol (TBA) ont été testés à une concentration de 100 mM. Chaque inhibiteur a été ajouté au système avant le début de la réaction pour garantir son effet optimal

dans les conditions de réaction. Du $CoFe_2O_4$ a été utilisé comme catalyseur avec du peroxodisulfate ajouté comme source d'oxygène oxydant, et la solution a été exposée aux rayons. Des échantillons de la solution ont été prélevés à des intervalles réguliers de temps pour évaluer l'élimination du l'AG25. L'effet des inhibiteurs sur la réaction a été analysé en comparant les résultats dégradation en présence et en l'absence d'inhibiteurs. Cette étude contribue à la détermination du rôle des espèces réactives dans le processus de dégradation, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme d'inactivation des espèces réactives et d'améliorer l'efficacité du système dans la dégradation du colorant.

II.6.4 Réutilisation du catalyseur

Dans le cadre de l'évaluation pratique de la réutilisation du catalyseur, une expérience de dégradation de l'AG25 a été réalisée dans des conditions spécifiques. 0,75 g/L de peroxidisulfate, 1 g/L de $CoFe_2O_4$, pH = 2 et une concentration initiale de 75 µM du colorant. À la fin de chaque cycle, le catalyseur a été récupéré facilement à l'aide d'un aimant puissant grâce à sa nature magnétique, garantissant ainsi une récupération rapide et efficace sans perte significative. Il a été ensuite soigneusement lavé à l'eau distillée pour éliminer toute impureté ou résidu pouvant affecter son efficacité, puis séché dans une étuve à 105°C pendant deux heures pour éliminer l'humidité et restaurer sa stabilité structurale et chimique. Le catalyseur a été réintroduit dans le même processus réactionnel avec les mêmes conditions optimales. Ce processus a été répété sur plusieurs cycles pour évaluer la stabilité et les performances à long terme du catalyseur.

II.7 Activités biologiques

II.7.1 Evaluation de l'activité antibactérienne

- **Souches bactériennes utilisées**

Les germes utilisés dans la détermination de l'activité antibactérienne des nanoparticules sont mentionnés dans le tableau II.6. Elles ont été fournies par l'American Type Culture Collection (ATCC).

Tableau II.6 Les micro-organismes testés.

Souches testées	N° ATCC	Gram
Staphylococcus aureus	33862	+
Pseudomonas aerugenosa	27853	.
Proteus mirabilis	35659	-
Klepsiella pneumoniae	13883	.
Candida albicans	10231	Levure
Escherichia coli	25922	-
Bacillus subtillus	6633	+

- **Préparation de l'inoculum**

Les nanoparticules obtenues ont été pesés, dissous dans de l'eau ionisée et dispersés par sonication [30]. L'activité antimicrobienne des nano particules de $CoFe_2O_4$ dopées au magnésium a été déterminée par la méthode de diffusion en milieu agar [31]. Brièvement, une culture d'une nuit des organismes testés a été utilisée pour préparer des inocula standards en ajustant la turbidité égale à la solution standard de 0,5 Mc Farland à 600 nm. 50 µL de suspension d'inoculum d'organismes ont été déposés uniformément sur une boite de gélose Mueller-Hinton. Dans chaque plaque d'agar, des puits de 6 mm de diamètre ont été creusés à l'aide d'un perce-bouchon stérilisé à la flamme. La méthode de diffusion par puits s'est avérée efficace pour évaluer l'activité antibactérienne des particules par rapport à la méthode du disque de papier [31]. À l'aide d'une micropipette, 100 µL de solution de $CoFe_2O_4$ (20 mg/mL) ont été versés dans chaque puits. Les plaques ont été conservées 24 h à 37°C. Elles ont été examinées pour l'activité antimicrobienne [32]. La figure II.10 illustre la procédure expérimentale.

II.7.1.1 Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI)

La concentration minimale inhibitrice (CMI) est une mesure utilisée pour déterminer la plus faible concentration d'une substance qui inhibe toute croissance visible à l'œil nu après une période de culture. Pour évaluer les CMI des nanoparticules étudiées**,** nous avons opté pour la technique de la micro dilution en milieu liquide dans des microplaques à 96 puits. Cette méthode nous permet d'obtenir des résultats précis et reproductibles (Figure II.11). Les nanoparticules sont tout d'abord préparées par émulsion dans le solvant diméthylsulfoxyde (DMSO) afin de disperser les composés et d'améliorer leur contact avec les germes à tester. Des dilutions en série au facteur 2 du composé testé ont été préparées dans une microplaque, donnant les concentrations finales de 5000, 2500, 1250, 625 et 312,5 µg/mL. Chaque dilution correspondait à la moitié de la concentration du puits précédent (dilution 1/2). Un volume de 10 µL de l'inoculum (souche à 10^6 UFC/mL) a été distribué dans chaque puits. Les microplaques ont ensuite été incubées à 37 °C pendant 24 h. Après incubation, 40 µL de solution de 2,3,5-triphenyl-2H-chlorure de tétrazolium (TTC) à 0,4 mg/mL ont été ajoutés dans chaque puits, suivis d'une incubation supplémentaire de 30 min à 37 °C.

Les tubes ont été ensuite examinés pour vérifier le changement de couleur. L'apparition d'une couleur rose (due à la réduction du colorant) indique la croissance bactérienne. La concentration minimale en agents actifs (nanoparticules) ne provoquant aucun changement de couleur du colorant, ou n'entraînant aucune croissance bactérienne visible, a été retenue comme concentration minimale inhibitrice (CMI) du matériau testé. La nouvelle méthode TTC a montré son efficacité car elle est facile à lire grâce au colorant fluorescent. Ce dernier n'est pas toxique pour les cellules bactériennes et devient rose et fluorescent lorsqu'il y a une réaction d'oxydoréductase, due à la réduction de l'oxygène et à la production d'acide. Les puits roses indiquent la croissance microbienne, tandis que les puits verts indiquent l'inhibition de la croissance microbienne, qui peut être mesurée généralement après 18 heures de contact entre les bactéries et les substances biocides. Pour déterminer la CMI, 50 µL de bouillon ont été prélevés à partir des dilutions ne présentant pas de croissance bactérienne visible après 24 h d'incubation, puis ensemencés sur des boîtes de gélose nutritive. Celles-ci ont été incubées à 37°C pendant 24 h, avant d'être examinées afin de vérifier l'absence de croissance bactérienne [33].

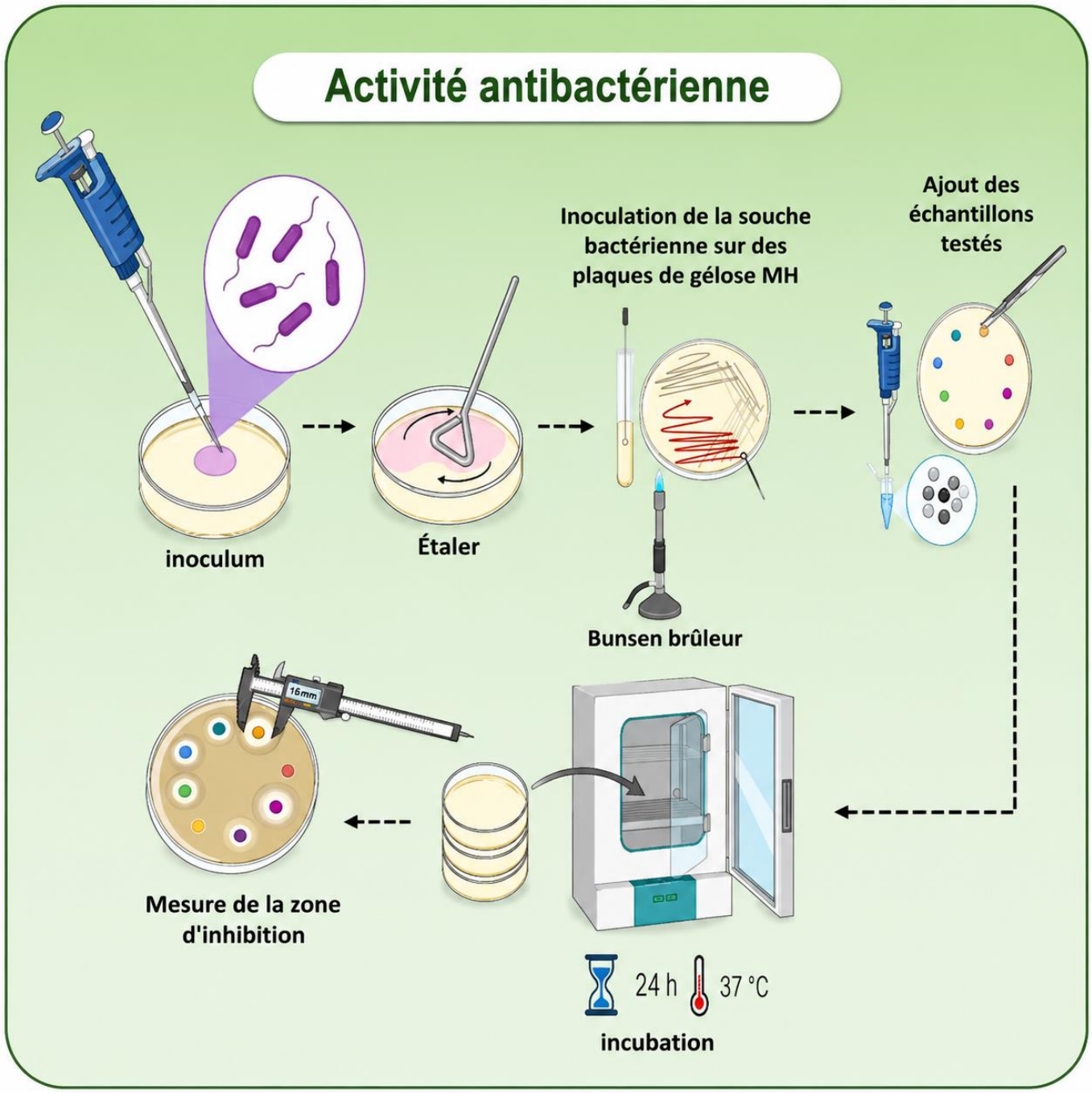

Figure II.10 Protocole expérimental d'évaluation de l'activité antibactérienne de la nanoferrite par la méthode de diffusion en gélose.

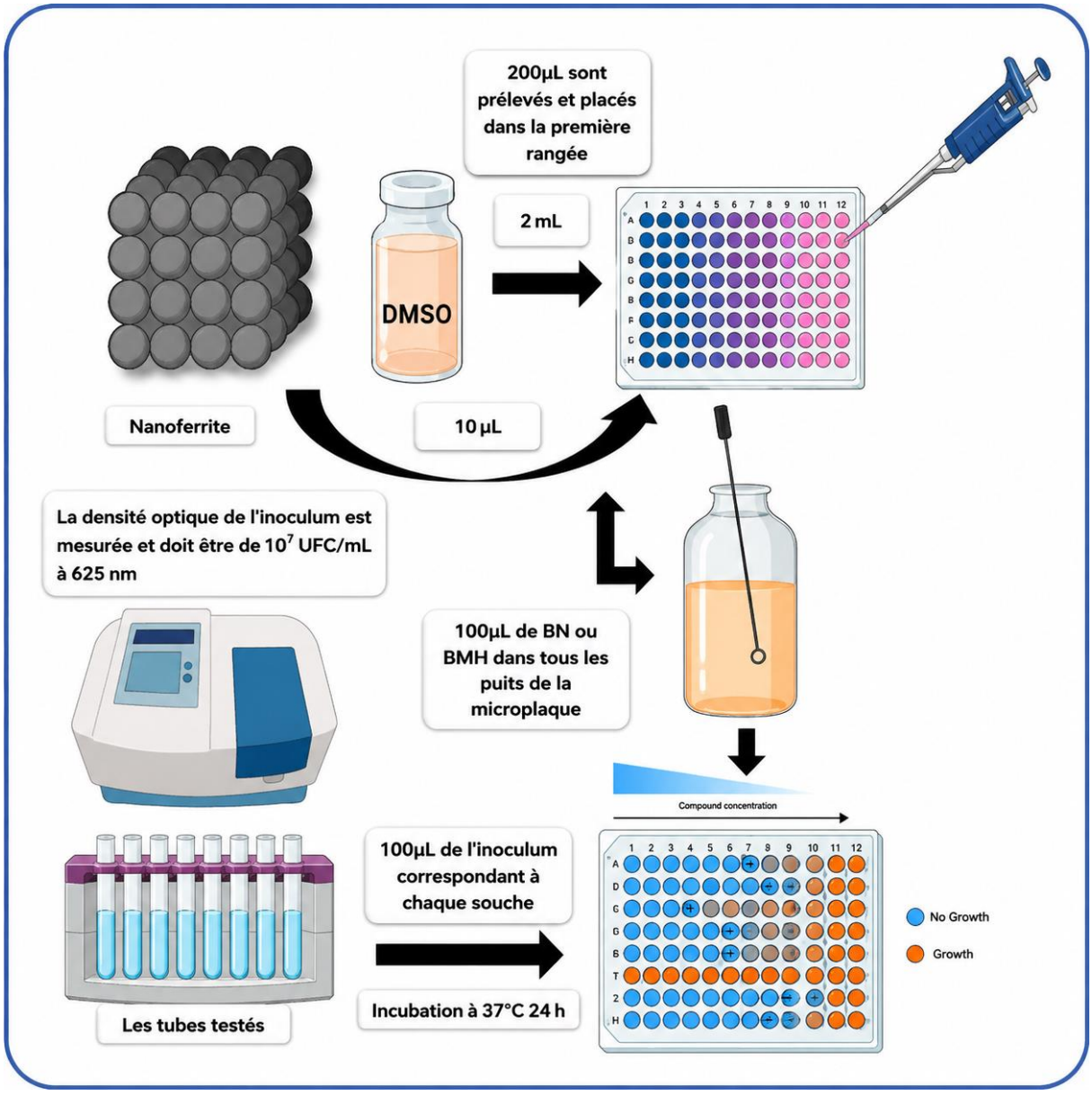

Figure II.11 Procédure expérimentale pour l'évaluation de l'activité antibactérienne des nanoferrites de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ en utilisant une microplaqueque

II.7.1.2 Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB)

La concentration minimale bactéricide (CMB) des nanoferrites a été évaluée en parallèle de la concentration minimale inhibitrice (CMI). Pour ce faire, les puits correspondant à la CMI et aux concentrations supérieures ont été ensemencés sur gélose Mueller-Hinton, puis incubés à 37°C pendant 24 h.

La figure II.12 présente la procédure de détermination de la CMB. Celle-ci correspond à la plus faible concentration en nanoparticules ne permettant aucune survie bactérienne (absence totale de colonies visibles). Concrètement, 50 µL de bouillon ont été prélevés à partir des dilutions ne montrant pas de croissance bactérienne visible après 24 h d'incubation, puis

repiqués sur des boîtes de gélose nutritive. Après 24 h supplémentaires d'incubation à 37°C, les boîtes ont été examinées pour confirmer l'absence ou la présence de croissance bactérienne.

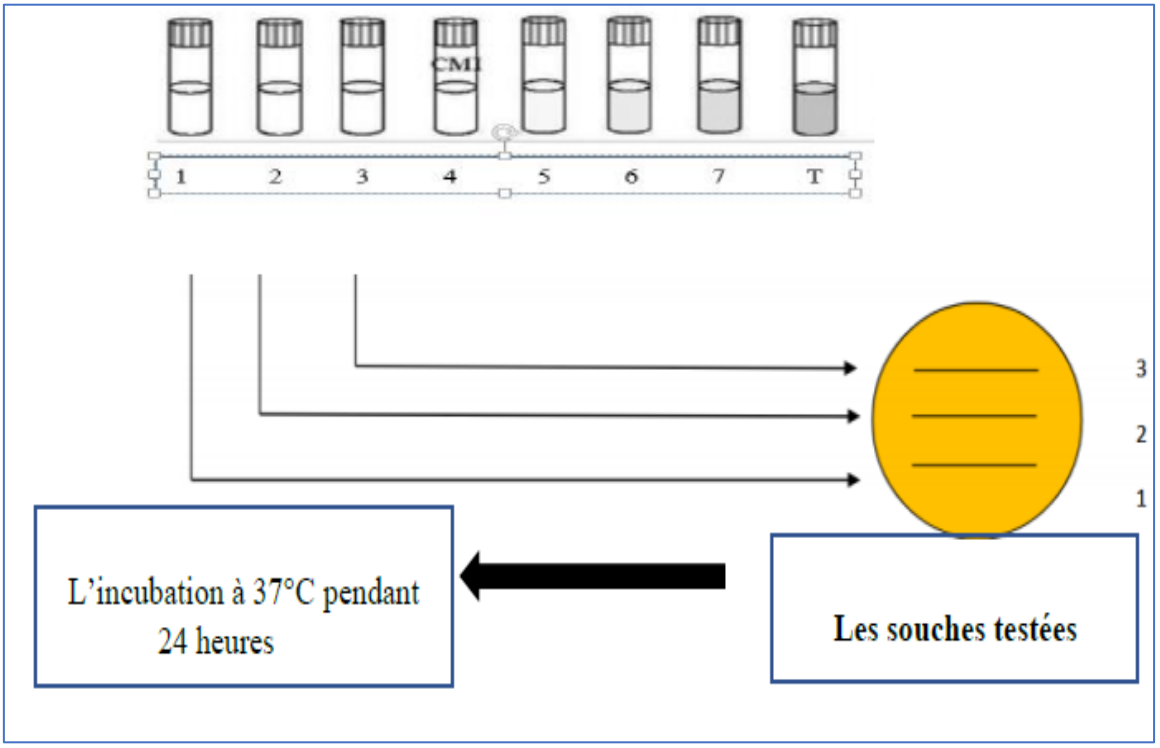

Figure II.12 Protocole d'incubation des souches bactériennes et mesure de la concentration minimale inhibitrice (CMB).

II.7.2 Evaluation du pouvoir anti-oxydant

L'activité antioxydante in vitro du catalyseur a été évaluée à l'aide de la méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), basée sur le pouvoir réducteur vis-à-vis des ions ferriques

- **Test de réduction de fer FRAP**

Le test de pouvoir réducteur du fer est un test simple, rapide et reproductible.

- **Principe**

Cette méthode permet d'évaluer la capacité antioxydante d'un composé ou d'un extrait en mesurant son aptitude à réduire les ions ferriques (Fe^{3+}) en ions ferreux (Fe^{2+}). La réaction de réduction est mise en évidence par la formation d'un complexe coloré, dont l'intensité est généralement déterminée par spectrophotométrie. Dans le cadre de cette étude, le pouvoir réducteur des catalyseurs $CoFe_2O_4$; $MgFe_2O_4$; $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a été évalué à partir de leur capacité à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) du ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ en ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$ [34].

- **Technique**

Le pouvoir réducteur du fer (Fe^{3+}) dans les catalyseurs a été évalué selon la méthode décrite par Oyaizu (1986) [34]. Le protocole expérimental adopté est illustré à la Figure II.13. Pour chaque essai, 2,5 mL de suspension de catalyseur, préparée à différentes concentrations comprises entre 1 mg/mL et 0,31 mg/mL, ont été mélangés avec 2,5 mL de tampon phosphate 0,2 M (pH 6,6) et 2,5 mL de solution de ferricyanure de potassium à 1 %. Le mélange a été incubé à 50 °C pendant 20 min, puis la réaction a été arrêtée par addition de 2,5 mL d'acide trichloroacétique à 10 %. À partir de ce mélange, un aliquot de 1 mL a été prélevé, additionné de 1 mL d'eau distillée et de 500 µL d'une solution aqueuse de $FeCl_3$ à 0,1 %. L'absorbance du mélange réactionnel a été mesurée à 700 nm, en utilisant comme blanc un mélange préparé dans les mêmes conditions que les échantillons, mais avec de l'eau distillée à la place du catalyseur. Le contrôle positif consistait en deux solutions d'antioxydant standard (vitamine C), analysées dans les mêmes conditions que les échantillons. Une augmentation de l'absorbance indiquait une élévation du pouvoir réducteur des catalyseurs testés. Le potentiel réducteur des échantillons et des standards a été exprimé par la concentration efficace à 50 % (EC_{50}), définie comme la quantité d'antioxydant nécessaire pour atteindre une densité optique de 0,5 à 700 nm. Chaque essai a été réalisé en triplicat, et les graphiques ont été tracés à partir de la moyenne des trois mesures.

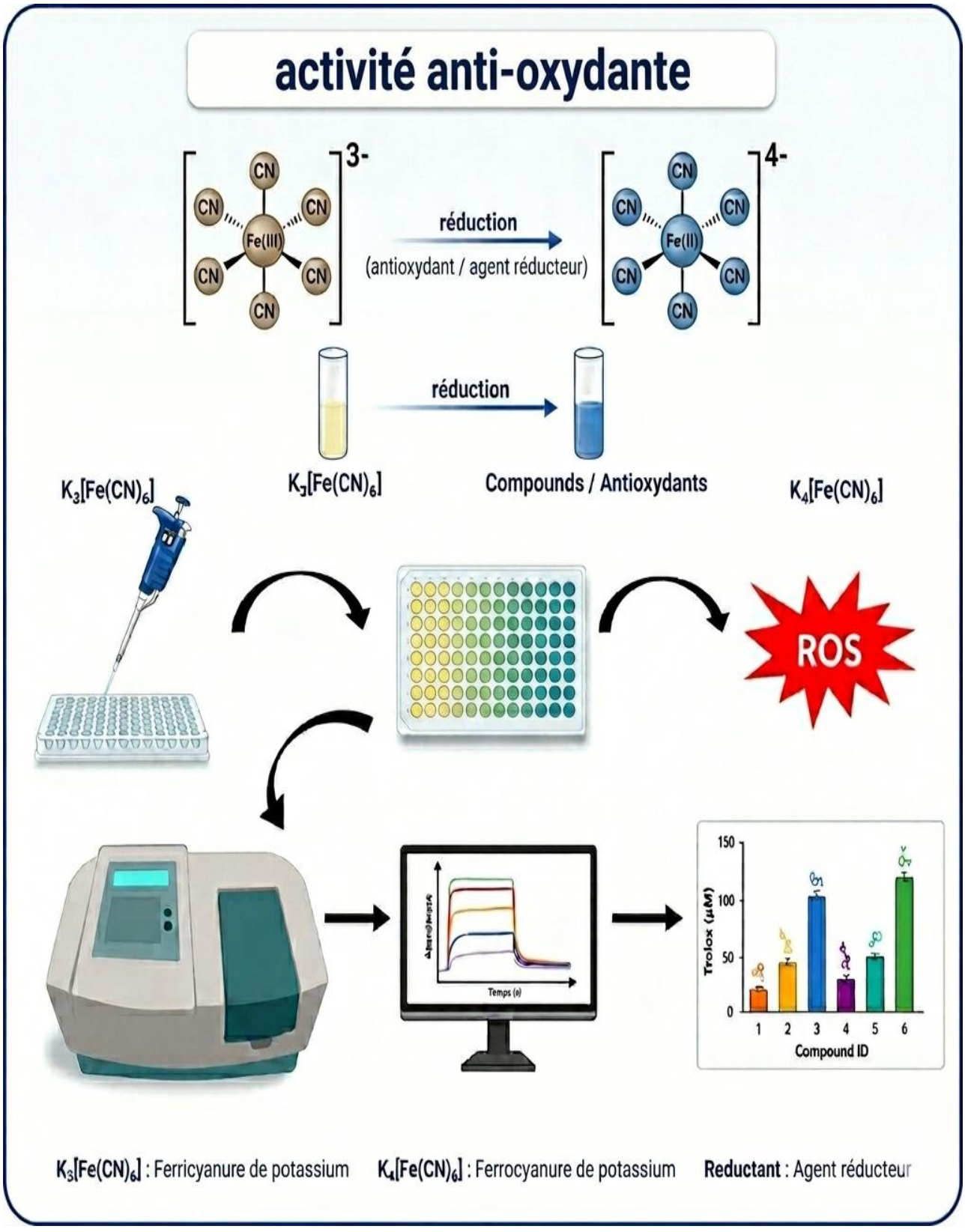

Figure II.13 Protocole expérimental d'évaluation de l'activité anti-oxydante de la nanoferrite par la méthode FRAP (Ferric Reducing Anti-oxidant Power).

II.7.3 L'évaluation in vivo de l'activité anti-inflammatoire

- **Matériel animal**

Les expériences ont été réalisées sur les rats albinos de la souche Wistar femelles pesants entre100-150 g. Les rats sont divisés en plusieurs groupes, dans des cages en plastique opaque. Les rats testés sont privés de tous les nutriments au moins 12 h avant l'expérimentation. L'étude a été réalisée au sein du laboratoire de recherche de pharmacologie et phytochimie de l'université de Jijel.

- **Traitement des animaux**

Pour mettre en évidence l'activité anti-inflammatoire des catalyseurs, on suit un modèle expérimental d'inflammation aigue de la patte de la souris induite par la carraghénane à 1% décrit par Winter et al en 1962 [35]. Pour cela, les souris sont réparties en 6 lots de 3, elles sont mises à jeun pendant 16 heures avant l'expérimentation. Le volume initial (V_o) de la patte arrière droite de chaque souris est mesuré par le pied à coulisse digital (figure II.14). Ensuite, les souris sont gavées comme suit :

Lot 1 : reçoit 1ml de l'eau physiologique (contrôle négatif),

Lot 2 : reçoit 1ml de l'eau physiologie (contrôle positif ; qui est injecté par la carraghénane et n'est pas traité),

Lot 3 : reçoit 1ml du diclofénac de dose 50 mg/kg (standard),

Lot 4 : reçoit1ml de $CoFe_2O_4$ de dose 50 mg/kg,

Lot 5 : reçoit1ml de $MgFe_2O_4$ de dose 50 mg/kg,

Lot 6 : reçoit1ml de $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ de dose 50 mg/kg.

Après 30 min du gavage, 100 µL de la solution de carraghénane à 1% sont injectés par injection sous cutanée sous le coussinet plantaire de la patte arrière droite de chaque souris des lots 2, 3, 4, 5 et 6.

- **Mesure du volume de l'œdème induit par la carraghénane**

L'évolution de l'œdème causé par l'agent pathogène est mesurée pendant 4h après l'injection par le pied à coulisse digital à différent moment (30 ; 60 ; 90 ; 120 puis après 240 min) ce qui

permet de suivre l'évolution du processus inflammatoire et de comparer l'effet anti-inflammatoire des catalyseurs en comparant avec le médicament.

- L'importance de l'œdème est appréciée par la détermination du pourcentage d'augmentation du volume de la patte (% AUG) de la souris selon la formule [36] :

$$\% \mathbf{AUG} = [(\mathbf{V_t}) - (\mathbf{V_0})/(\mathbf{V_0})] * \mathbf{100}$$

Vt : Volume de la patte au temps t ;

V_0 : Volume initial de la patte.

L'activité anti-inflammatoire est évaluée grâce au calcul du pourcentage d'inhibition de l'œdème (%INH) par la formule suivante [36] :

$$\%\mathbf{INH} = |(\%\mathbf{AUG\ control\ positive} - \%\mathbf{AUG\ traité})/\%\mathbf{AUG\ control\ positive}] * \mathbf{100}$$

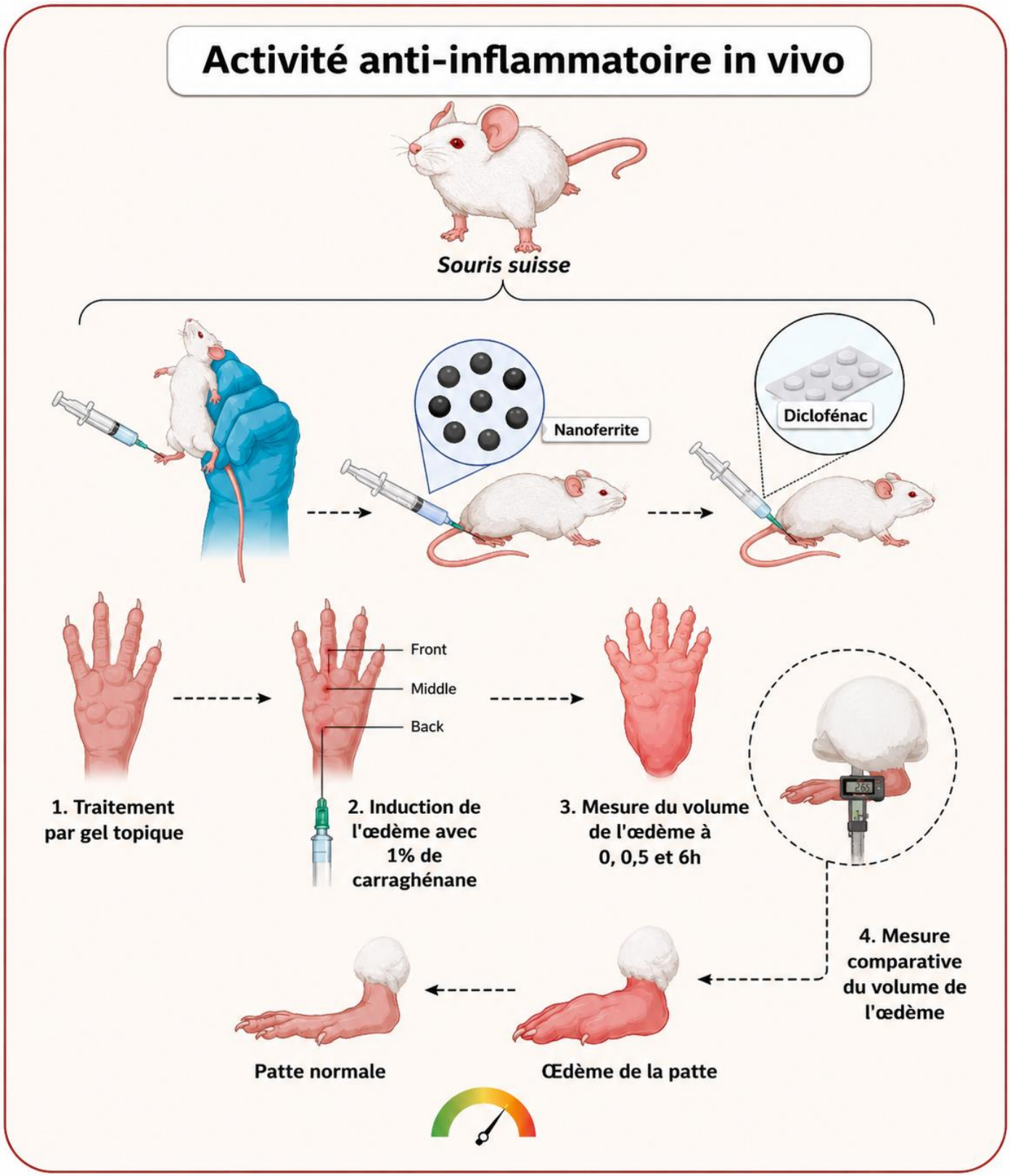

Figure II.14 Protocole expérimental d'évaluation in vivo de l'activité anti-inflammatoire d'un gel à base de nanoferrite chez la souris suisse (test d'œdème de la patte induit par la carraghénane)

II.8 Notion d'un plan d'expérience

Un plan d'expériences (DOE) est une méthodologie organisée visant à concevoir et à mener des expériences scientifiques ou pratiques afin d'analyser les effets de divers facteurs (ou variables) sur une réponse (ou résultat) dans un contexte spécifique. Ce concept repose sur la définition de la relation entre les facteurs étudiés et les résultats attendus et comprend des étapes telles que le contrôle des facteurs, la répétition et la randomisation pour garantir la précision des résultats.

L'objectif du plan d'expériences est d'améliorer ou d'obtenir le meilleur résultat possible avec un nombre minimal d'expériences, ce qui permet au chercheur d'économiser des ressources et du temps.

Le plan d'expériences représente une partie des méthodes statistiques où l'analyse statistique est utilisée pour évaluer les résultats et déterminer si les facteurs choisis affectent réellement le résultat visé. Le plan repose également sur le concept d'amélioration optimale, qui consiste à obtenir le meilleur résultat possible dans un ensemble de contraintes et de conditions prédéfinies [37,38] .

II.8.1 Terminologie

II.8.1.1 Facteur

Les facteurs sont des variables ou des conditions qui affectent le système étudié. Les facteurs peuvent être quantitatifs (tels que la température ou la longueur) ou qualitatifs (tels que le type d'outil ou l'état du robinet : ouvert ou fermé). Ils peuvent également être continus, c'est-à-dire qu'ils peuvent être mesurés sur une large gamme de valeurs (comme la température), ou discrets, c'est-à-dire qu'ils sont mesurés à des niveaux spécifiques (comme le nombre d'outils utilisés). Certains facteurs peuvent être directement contrôlés pendant l'expérience, tandis que d'autres peuvent être incontrôlables, comme les conditions environnementales ou naturelles, qui peuvent affecter les résultats de l'expérience.

II.8.1.2 Domaine d'un facteur

L'objectif d'une expérience est d'établir une relation mathématique entre les effets et les stimuli. Dans le contexte des plans d'expérience, les stimuli sont appelés (facteurs) et les effets sont appelés (réponses). Chaque facteur est défini par un domaine dans lequel les effets du stimulus sont testés, appelé domaine du facteur. Ce domaine se compose de deux niveaux : le niveau bas et le niveau haut (figure II.15). En termes conventionnels, un niveau faible est représenté par (-1) et un niveau élevé par (+1) [39].

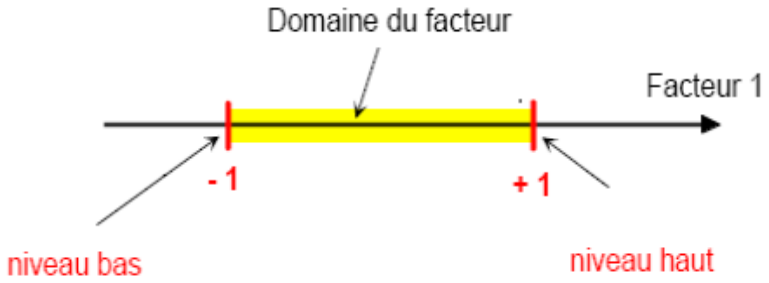

Figure II.15 Domaine du facteur

II.8.1.3 Réponse

La réponse d'un système est la mesure utilisée pour comprendre l'impact des facteurs sur un système. Elle peut être quantitative (comme le poids d'un objet particulier) ou qualitative (comme l'évaluation de la chaleur ou du froid, ou la présence de gouttelettes). Les réponses quantitatives sont souvent plus faciles à traiter. Un plan d'expérience vise à identifier les facteurs qui influencent la réponse et la manière dont elle évoluera en fonction de ces facteurs. Dans certains cas, la réponse peut être qualitative, comme l'évaluation visuelle de l'état d'une surface ou le classement d'un produit alimentaire comme bon, moyen ou mauvais.

II.8.1.4 Domaine d'étude

Dans la pratique, le chercheur choisit une partie de l'espace expérimental pour mener ses recherches, et cette zone est appelée la zone de recherche. Le domaine expérimental est déterminé en fonction des niveaux bas et élevés de tous les facteurs, ainsi que des contraintes entre eux. Chaque expérience est considérée comme un point expérimental, et ainsi, l'ensemble de ces points forme le domaine expérimental. Habituellement, si nous avons deux facteurs dans l'expérience, le domaine expérimental est carré (comme dans la figureII.16), mais si nous avons trois facteurs, le domaine devient cubique [40].

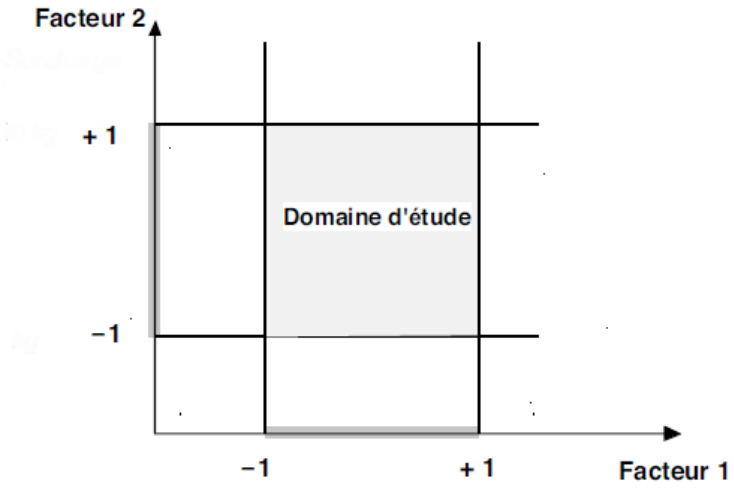

Figure II.16 Le domaine d'études

II.8.1.5 Surface de réponse

Chaque point du domaine d'études correspond à une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se situent sur une surface appelée surface de réponse. L'ensemble de réponses correspondant à tous les points de la zone d'étude forme une surface de réponse (figure II.17).

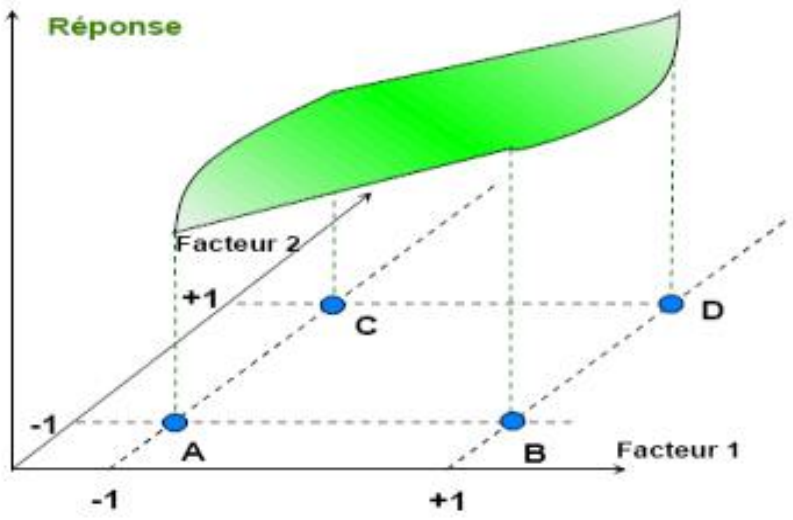

Figure II.17 Surface de réponse

II.8.1.6 Méthodologie expérimentale

La démarche de la méthodologie s'articule selon les étapes suivantes [41]:

- Définition de l'objectif ;
- Planification ;
- Expérimentation ;
- Analyse des résultats ;
- Optimisation de la réponse.

II.8.2 Types des plans d'expérience

- Plans du premier degré dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires.
- Plans du second degré, ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, Doehlert, Box-Behnken et autres.
- Plans des mélanges qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes telles que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus [39].

II.8.3 Techniques d'analyse

II.8.3.1 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil nécessaire dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures Yi du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures [42].

II.8.3.2 Probabilité P

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur P, cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0,05 on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0,01 on conclut que l'effet est hautement significatif**.**

II.8.3.3 Coefficient de détermination (R^2)

Le coefficient de détermination R^2 est la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le R^2 est aussi une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs

comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1 le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0 le modèle n'explique rien.

II.8.3.4 Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus moins élevé [43] :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \cdots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\ldots z} x_i x_j \ldots x_z \qquad \textbf{(Eq.II.7)}$$

- **Y** est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenu avec une précision donnée
- **Xi** représente le niveau attribue au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression)
- a_0, a_i, a_{ij} , a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences [44]

II.8.4 Plan composite centré

II.8.4.1 Définition

Le plan composite centré est un plan utilisé dans la construction d'une surface de réponse. Il permet d'établir des modèles mathématiques du second degré. Il est utilisé pour les variable continus. Un plan composite est constitué de trois parties :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux
- Au moins un expérimental situé au centre du domaine d'étude.
- Des points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La figure II.18 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan factoriel 2^2 :

- Le point E est le point central, il peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois.
- Les points F, G, H et I sont les points axiaux, ils forment ce que l'on appelle le plan en étoile [45].

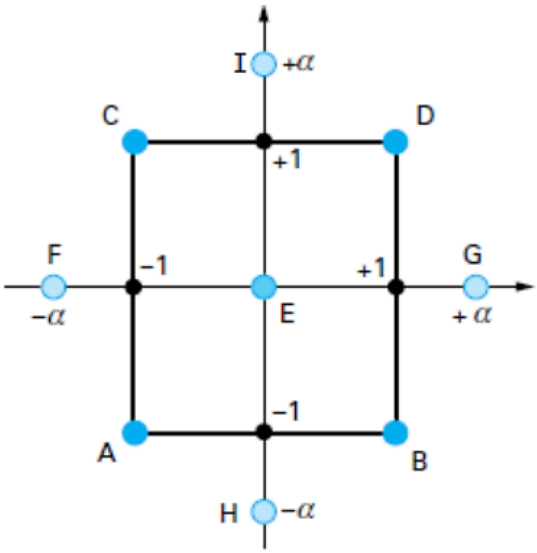

Figure II.18 Plan composite pour deux facteurs.

II.8.4.2 Propriétés du plan composite centré

Les plans d'expérience composite centrés présentent l'avantage de pouvoir faire varier le paramètre α (distance des points axiaux au centre, appelé également critère de rotatabilité dans la littérature anglo-saxonne) pour obtenir diverses propriétés. Les configurations les plus courantes sont :

a. Plans composites centrés isovariants

C'est la propriété la plus souvent recherchée pour ce type de plan d'expérience (la plupart des logiciels proposent automatiquement des plans isovariants). La dispersion de la réponse moyenne prédite au point x ne dépend que de la distance entre x et le centre du domaine. Un plan d'expérience composite centré est isovariant par transformations orthogonales si seulement si [46]:

$$\alpha = (n_f)^{1/4} \qquad \textbf{(Eq.II.8)}$$

Le nombre total d'essais N à réaliser pour un plan composite centré est la somme de :

- n_f **:** Essais d'un plan factoriel complet ;
- **α :** Essais au centre du domaine

b. Plans composites centrés presque-orthogonaux

Pour un modèle d'ordre deux, il est impossible d'obtenir un plan d'expérience usuel orthogonal à cause des termes non diagonaux. L'objectif des plans composites centrés presque-orthogonaux est de se rapprocher le plus possible d'une situation d'orthogonalité. Un plan d'expérience composite centré est presque orthogonal si et seulement si [46,47]:

$$\alpha = \left(\frac{n_f \left(\sqrt{N} - \sqrt{n_f} \right)^2}{4} \right)^{1/4} \qquad \textbf{(Eq.II.9)}$$

On remarque que la presque-orthogonalité est atteinte pour une valeur du paramètre dépendant du nombre total d'expériences N.

c. Plans composites centrés équiradieux

L'objectif de ce type de plan est d'avoir toutes les unités expérimentales (réplications centrales exclues) situées à la même distance du centre du domaine. Cela est possible si et seulement si [47]:

$$\alpha = \sqrt{k} \qquad \textbf{(Eq.II.10)}$$

k : nombre de facteurs

L'utilisation d'un tel plan d'expériences peut être utile pour positionner tous les points expérimentaux aux bornes du domaine expérimental.

d. Plan composites centrés à faces centrées

Le plan composite centré est un type de plan d'expérience utilisé lorsque l'on travaille avec plusieurs facteurs. Dans ce plan (figure II.19), les facteurs sont représentés dans un cube à dimensions multiples, où le paramètre α=1 est défini, ce qui détermine la distance entre les points axiaux et le centre du domaine expérimental. Le cube représente le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1) pour chaque facteur.

Lorsque α=1 est défini, les points expérimentaux sont répartis de manière à ce que les points axiaux se trouvent au centre des faces du cube, garantissant ainsi une distribution équilibrée et uniforme des expériences dans le domaine expérimental. Le principal avantage de ce plan est qu'il utilise uniquement trois niveaux pour les facteurs : niveau bas (-1), niveau central (0) et niveau haut (+1). Cela simplifie l'étude des effets de ces facteurs sur les résultats tout en minimisant le nombre d'expériences et en maximisant la précision de l'analyse.

Dans ce type de plan, la partie factorielle du plan est considérée comme les sommets ou un sous-ensemble des sommets du cube unité $[-1,1]^k$ et donc, choisir $\alpha=1$ signifie que les points axiaux seront au centre des faces du cube [48].

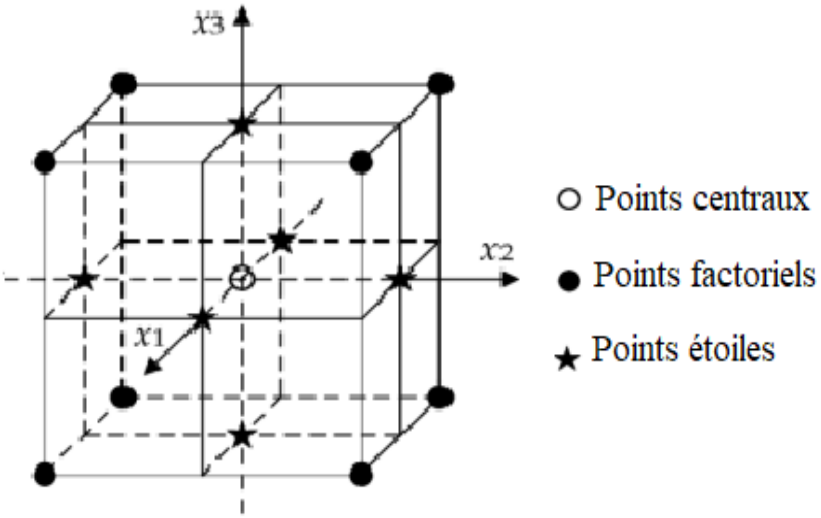

Figure II.19 Plan composite centré à faces centrées 3 facteurs (3k)

Références du chapitre II

[1] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8.

[2] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, S. Daoui, K. Sabri, A. Bouchama, A. Caglar, H. Kivrak, A. Addou, Magnesium-doped Cobalt ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) as high-performance catalysts for Hydrogen generation via $NaBH_4$ methanolysis, Mater Res Bull 189 (2025). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113461.

[3] A. Quentin, Modifications structurales de spinelles sous irradiation, (Doctoral dissertation, Université de Caen). (2010). https://theses.hal.science/tel-00549397/

[4] N, Boukherroub. Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse (Doctoral dissertation). (2015)

[5] B.A. Morrow, A.J. McFarlan, Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and hydrogen/deuterium exchange probes, Langmuir 7 (1991) 1695–1701. https://doi.org/10.1021/la00056a022 .

[6] Pham, H. T. Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs (Doctoral dissertation, Université d'Orléans). (2014). https://theses.hal.science/tel-01088018/ .

[7] S. Abbad, Etude de l'effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de TiO_2 preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photo-catalytiques, (2022). https://theses.hal.science/tel-03937150/ .

[8] B. Fultz, J.M. Howe, Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, Springer Science & Business Media, (2012). https://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2_7.

[9] 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, J Chem (2019). https://doi.org/10.1155/2019/3428681.

Références du chapitre II

[10] Le Bras, Solène. Etude de catalyseurs Pt-Pd supportés sur spinelle $MgAl_2O_4$ pour la dépollution automobile : synthèse, stabilité hydrothermale et perfomances catalytiques. Diss. Université de Limoges, (2015). https://theses.hal.science/tel-01216468/ .

[11] J. Kanervo, Kinetic analysis of temperature-programmed reactions. Espoo, Finland: Helsinki University of Technology, (2003).

[12] T. Keskitalo. Modelling of chemical reaction kinetics with data from temperature-programmed experiments. Helsinki University of Technology, (2007).

[13] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts, Catal Rev Sci Eng 25 (1983) 141–227. https://doi.org/10.1080/01614948308079666

[14] J. R. Gorte. Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. *Catalysis Today* 28.4 (1996): 405-414. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00249-0

[15] J.T. Miller, B.L. Meyers, F.S. Modica, G.S. Lane, M. Vaarkamp, D.C. Koningsberger, Hydrogen temperature-programmed desorption (H_2 TPD) of supported platinum catalysts, J Catal 143 (1993) 395–408. https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1285

[16] R. Sadeghbeigi, Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units, Butterworth-Heinemann, (2020).

[17] S.C. Fung, C.A. Querini, A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: Methanation of C02 in the presence of 02, J Catal 138 (1992) 240–254. https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90020-I

[18] Scientific committee on consumer products (SCCP). Opinion on acid green 25, COLIPA N° C 178. Adopted by the SCCP during the 4th plenary meeting of 21 June (2005).

[19] N, SAÏM, Traitement des liquides toxiques en écoulement film par GLIDARC. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2016).

[20] Y. Gorbanev, D. O'Connell, V. Chechik, Non-thermal plasma in contact with water: the origin of species, Chemistry–A European Journal 22 (2016) 3496–3505. https://doi.org/10.1002/chem.201503771

[21] Z. Machala, B. Tarabová, D. Sersenová, M. Janda, K. Hensel, Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions, J Phys D Appl Phys 52 (2018) 034002. DOI:10.1088/1361-6463/aae807

[22] V. Rathore, S.K. Nema, A comparative study of dielectric barrier discharge plasma device and plasma jet to generate plasma activated water and post-discharge trapping of reactive species, Phys Plasmas 29 (2022). https://doi.org/10.1063/5.0078823

[23] K. Kyere-Yeboah, I.K. Bique, X. Qiao, Advances of non-thermal plasma discharge technology in degrading recalcitrant wastewater pollutants. A comprehensive review, Chemosphere 320 (2023) 138061. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138061.

[24] Y. Yin, H. Xu, Y. Zhu, J. Zhuang, R. Ma, D. Cui, Z. Jiao, Recent progress in applications of atmospheric pressure plasma for water organic contaminants' degradation, Applied Sciences 13 (2023) 12631. https://doi.org/10.3390/app132312631.

[25] F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, M. Belhadj, A. Addou, J.-L. Brisset, Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, Ind Eng Chem Res 45 (2006) 23–29. https://doi.org/10.1021/ie050058s.

[26] M.R. Ghezzar, S. Ognier, S. Cavadias, F. Abdelmalek, A. Addou, DBDplate-TiO_2 treatment of Yellow Tartrazine azo dye solution in falling film, Sep Purif Technol 104 (2013) 250–255. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.026.

[27] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8

[28] J.L. Brisset, J. Pawlat, Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water, Plasma Chemistry and Plasma Processing 36 (2016) 355–381. https://doi.org/10.1007/s11090-015-9653-6

Références du chapitre II

[29] T. J. Koyaouili. Etude des procédés plasmas dans l'élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI; Université de Yaoundé I, (2016). https://theses.hal.science/tel-01622082/

[30] X.-L. Li, T. Kurtan, J.-C. Hu, A. Mandi, J. Li, X.-W. Li, Y.-W. Guo, Structural and stereochemical studies of Laurokamurols A–C, uncommon bis-sesquiterpenoids from the Chinese Red Alga Laurencia okamurai Yamada, J Agric Food Chem 65 (2017) 1550–1555. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05238

[31] C.O. Ehi-Eromosele, J.A.O. Olugbuyirozz, O.S. Taiwo, O.A. Bamgboye, C.E. Ango, Synthesis and evaluation of the antimicrobial potentials of cobalt doped-and magnesium ferrite spinel nanoparticles, Bull Chem Soc Ethiop 32 (2018) 451–458. https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v32i3.4

[32] C.J. Soussy, Comité de l'Antibiogramme de la Société Française de Microbiologie (CASFM) : Recommandations 2010. Paris : Société Française de Microbiologie. Retrieved June 10, (2010).

[33] K. Sharma, S. Guleria, V.K. Razdan, Green synthesis of silver nanoparticles using Ocimum gratissimum leaf extract: characterization, antimicrobial activity and toxicity analysis, J Plant Biochem Biotechnol 29 (2020) 213–224. https://doi.org/10.1007/s13562-019-00522-2

[34] M. Oyaizu, Studies on products of browning reaction antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine, The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics 44 (1986) 307–315. https://doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307

[35] C.A. Winter, E.A. Risley, G.W. Nuss, Carrageenin-induced edema in hind paw of the rat as an assay for antiinflammatory drugs, Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine 111 (1962) 544–547. https://doi.org/10.3181/00379727-111-278

[36] M. Sene, M. Ndiaye, F.S. Barboza, M. Sene, W. Diatta, A. Sarr, A. Ndiaye-Sy, A.M. Dieye, G.Y. Sy, Activité anti-inflammatoire de l'extrait aqueux des feuilles de *Elaeis guineensis* Jacq. (Arecaceae) sur l'oedème aigu de la patte de rat induit par la carraghènine, Int J Biol Chem Sci 10 (2017) 2568. https://doi. 10.4314/ijbcs.v10i6.13.

Références du chapitre II

[37] M. Fadil, A. Farah, S.R. Sidi, M. Ben, M. Fadil, A. Farah, T. Haloui, S. Rachiq, Optimisation des paramètres influençant l'hydrodistillation de Rosmarinus officinalis L. par la méthodologie de surface de réponse. J. Mater. Environ. Sci 6 (2015) 2346–2357.

[38] N. Bouzaouit- Bouguessa, Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par l méthodologie des plans d'expériences. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba, (2016.)

[39] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre CD-Rom, Hachette, 2006.

[40] S. Belouafa, H. Chaair, K. Digua, H. Oudadesse, B. Sallek, H. Mountacer, Utilisation des plans d'experiences pour la modelisation de l'élaboration d'un phosphate de calcium de proprietes antiseptiques à usage biomedical, Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem 181 (2006) 337–349. https://doi.org/10.1080/104265090970395

[41] W. Tinsson, La notion de plan d'expérience, in: Plans d'expérience : Constructions et Analyses Statistiques, Springer, (2010) : pp. 3–37.

[42] J. Poirier, Analyse de la variance et de la régression. Plans d'expérience, (1993).

[43] D.K.J. Lin, Statistics for experimenters: Design, innovation, and discovery, (2006). https://doi.org/10.1080/00224065.2006.11918587

[44] J. Vaillé, J. Goupy, Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet, Revue modulad 1 (2006).

[45] J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur. Mesures et Contrôle (2000) R275-1.

[46] W. Tinsson, Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. Springer Science & Business Media, (2010).

[47] S. Karam, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2004).

[48] I. Yahiaoui. Les plans d'expériences initiation à la construction et à l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Notes de Cours, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A. MIRA-Bejaia (2015).

Chapitre III : Caractérisations des Nanoferrites spinelles

Chapitre III : Caractérisations des nanoferrites spinelles

Introduction

Ce chapitre présente une analyse systématique des propriétés structurales et physiques de nanoferrites spinelles synthétisées par la méthode sol-gel auto-combustion. Quatre systèmes dopés ont été étudiés :

- $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (cobalt dopé au magnésium),
- $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (cobalt dopé au nickel),
- $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (cobalt dopé au zinc),
- $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (zinc dopé au magnésium).

Pour chaque série, la concentration molaire de l'élément substituant (x) a été variée (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 ; 1) afin d'évaluer l'impact de la substitution cationique sur les propriétés des matériaux.

Les propriétés structurales, magnétiques, morphologiques et optiques (bande interdite) des nanoferrites ont été analysées à l'aide d'une combinaison de techniques détaillées au chapitre II. La série $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, particulièrement pertinente pour des applications catalytiques et optiques, a fait l'objet d'une caractérisation approfondie :

- Mesure de la bande interdite (Band Gap),
- Analyses TPR (Temperature Programmed Reduction), TPO (Temperature Programmed Oxidation) et TPD (Temperature Programmed Desorption) pour évaluer sa réductibilité, son oxydabilité et son comportement d'adsorption en surface.

Ces mesures ont permis de corréler les propriétés physico-chimiques du matériau avec son activité catalytique potentielle. Les résultats obtenus permettent d'établir des relations claires entre la composition chimique, la nanostructure et les propriétés de surface, fournissant ainsi des bases essentielles pour comprendre les performances de ces matériaux dans leurs applications cibles. Cette étude ouvre la voie au chapitre suivant, qui évaluera leur efficacité dans des domaines spécifiques tels que :

- La production d'hydrogène,
- Le traitement des polluants,
- Et leurs applications biologiques potentielles.

Chapitre III : Caractérisations des nanoferrites spinelles

III.1 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

III.1.1 Analyse structurale par diffraction X (DRX) et affinement Rietveld

Les diffractogrammes des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, avec x = 0,0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1,0) sont présentés dans la figure III.1. Tous les échantillons présentent une structure spinelle cubique typique (groupe d'espace Fd-3m), confirmée par l'indexation des pics de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (444) et (553). L'identification des phases a été réalisée par comparaison avec les données de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) N° 86–6722, montrant une excellente concordance sans présence de phases secondaires détectables. Cette analyse confirme la pureté structurale des nanoferrites synthétisées et valide leur conformité avec le modèle spinelle idéal [1,2]. La Figure III.1 présente des pics nets qui reflètent la bonne cristallinité de tous les échantillons. Pour modéliser le profil des pics dans le motif DRX, une fonction pseudo-Voigt a été employée, avec les positions de l'oxygène (x =y =z =u) considérées comme des paramètres libres. Un exemple de raffinement pour x = 0 ; 0,375 et 1 est présenté dans la Figure III.1 (b).

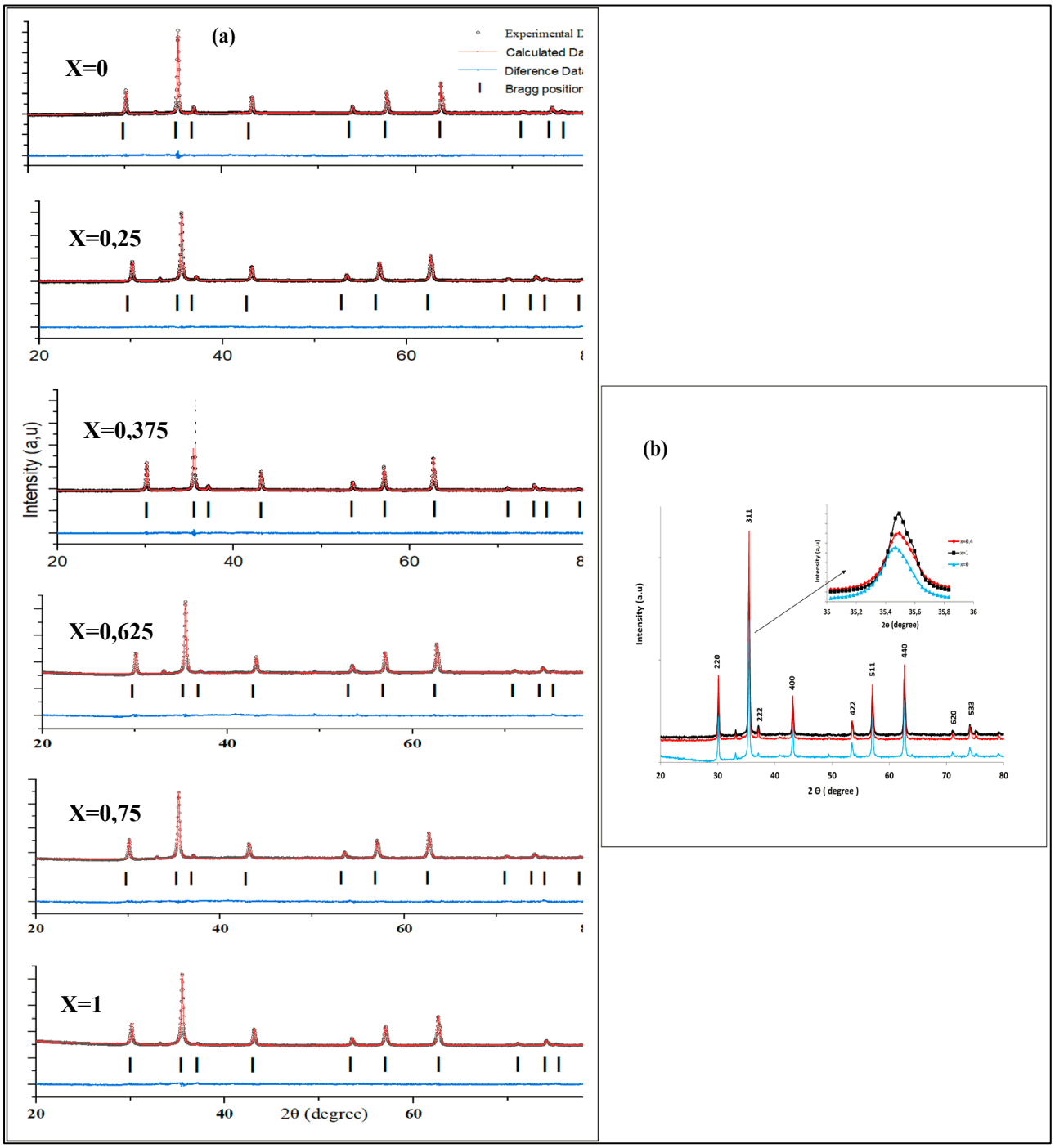

Figure III.1 Diagrammes de diffraction des rayons X affinés par Rietveld de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.(b). Diagrammes typiques de diffraction des rayons X pour les nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1; 0,75; 0,625; 0,375; 0,25; 0,0). L'encart montre le déplacement des pics (311) des échantillons x= 0; 0,375; 1.

Les caractéristiques structurelles de chaque motif et les paramètres de fiabilité, tels que le GoF, les positions atomiques, les paramètres de réseau, les densités et les facteurs d'occupation, sont répertoriés dans le Tableau III.1. La taille des cristallites, mesurée par L_{DRX}, varie de 29 à 67 nm pour x = 0 et x =1, respectivement. Les résultats de l'étude sur la série $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, présentés dans le Tableau III.1, indiquent que le paramètre de réseau (α) et le volume de la maille unitaire (V) diminuent avec l'augmentation de la concentration en Co, suggérant une contraction de la structure cristalline. Cette diminution peut être attribuée à la différence de rayons ioniques entre Co^{2+} (0,74 Å) et Mg^{2+} (0,66 Å), affectant ainsi la taille du cristal.

La densité DRX (D_{DRX}) augmente avec la concentration x, ce qui est cohérent avec la masse atomique moyenne plus élevée résultant de la substitution du Mg par le Co. Cela signifie une augmentation de la compacité cristalline. Comme prévu, la densité expérimentale suit une tendance similaire à celle de la densité calculée par diffraction des rayons X. Le dopage au Mg peut également affecter la structure cristalline de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, ce qui, à son tour, influence la densité. Les faibles écarts entre les valeurs des densités obtenues par DRX et nos mesures expérimentales utilisant le pycnomètre peuvent être expliqués par des facteurs tels que la méthode de mesure, l'état de l'échantillon, la taille des particules, la porosité et les conditions de mesure.

La taille des particules (D) augmente avec x, ce qui pourrait être dû à une croissance cristalline accrue ou à une déformation cristalline réduite.

La diminution progressive de la porosité (P %) avec l'augmentation de x révèle une densification accrue des nanoferrites, traduisant une réduction des défauts structuraux. Cette tendance, caractérisée par des valeurs de P % plus faibles aux forts taux de substitution (x), suggère une meilleure compacité et une densité plus élevée, résultant probablement de :

- L'évolution de la taille des grains,
- La redistribution des cations (Mg^{2+}/Co^{2+}) dans les sites tétraédriques/octaédriques,
- Ou une relaxation du réseau induite par la substitution ionique.

Ces modifications microstructurales, cohérentes avec les résultats de DRX (section III.1.1), influencent directement les propriétés physiques étudiées dans les sections suivantes.

Cette évolution microstructurale, en accord avec les résultats de DRX, impacte significativement les propriétés du matériau. La densification accrue favorise une meilleure

intégrité mécanique et peut optimiser la conductivité électrique ou magnétique. Ces effets résultent principalement de :

- La différence de rayon ionique entre Mg^{2+} (0,66 Å) et Co^{2+} (0,74 Å),
- Leur distribution distincte dans les sites tétraédriques/octaédriques,
- Et leur influence sur les interactions magnétiques (super-échange ou couplage direct).

Les facteurs de fiabilité R_P, R_{WP}, R_{Exp}, R_B et GoF peuvent expliquer la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et le modèle théorique. Un GoF plus bas et des facteurs R plus petits indiquent généralement une meilleure concordance entre les données expérimentales et le modèle cristallin proposé. Ces paramètres permettent d'évaluer la précision de l'ajustement et la fiabilité des résultats obtenus à partir de l'analyse de diffraction des rayons X [3,4]. Les positions atomiques de l'oxygène, ainsi que des cations de fer, de cobalt et de magnésium, sont données en termes de coordonnées fractionnaires (x = y = z) pour différents sites cristallographiques. Les valeurs obtenues indiquent leur distribution entre les sites octaédriques (16c) et tétraédriques (8a) de la structure spinelle. Ainsi, pour x =0, le site 16c est occupé par 0,569 Fe et 0,430 Mg, tandis que le site 8a est occupé par 0,855 Fe et 0,430 Mg.

La distribution des cations est principalement dominée par Fe^{3+} et Mg^{2+}, avec un léger excès de Fe^{3+} par rapport à Mg^{2+}. À mesure que x augmente, la concentration de Co^{2+} dans la structure augmente, entraînant une augmentation proportionnelle de sa présence à la fois dans les sites tétraédriques et octaédriques, au détriment de Fe^{3+} et Mg^{2+}.

Les occupations atomiques représentent la proportion de chaque cation occupant les sites octaédriques (Fe1/Co1/Mg1) et les sites tétraédriques (Fe2/Co2/Mg2).

Tableau III.1 Paramètres structurels, positions des atomes, facteurs de Rietveld et occupations des atomes de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Composés	x =0,0	x =0,25	x =0,375	x =0,625	x =0,75	x =1,0
Groupe d'espace			**Fd-3m**			
Paramètre de la maille						
α (Å)	8,387	8,386	8,383	8,381	8,370	8,378
V (Å^3)	589,95	589,40	589,11	588,69	586,37	588,05
ρ_{DRX} (g/cm^3)	5,29	5,30	5,32	5,33	5,38	5,37
P_{exp} (g/cm^3)	5,01	5,03	5,06	5,12	5,30	5,34
P % =100×(1-ρ_{exp}/ρ_{DRX})	5,29	5,09	4,88	4,9	3,93	1,12
D (nm)	29	35	36	42	54	67
Facteurs de fiabilité						
R_p	5,657	5,551	5,579	7,177	6,977	4,887
R_{wp}	8,67	8,522	8,567	9,974	9,763	8,260
R_{Exp}	7,105	7,085	7,133	7,454	7,446	6,916
R_B	3,534	3,469	3,491	3,758	3,135	2,135
GoF	1,490	1,446	1,442	1,790	1,718	1,426
Positions atomiques						
O (x = y = z =)	0,245	0,245	0,245	0,245	0,245	0,245
Fe1/Co1/Mg1 (x=y=z)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Fe2/Co2/Mg2 (x = y = z)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
O (32e)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Fe1(16c)	0,569	0,530	0,525	0,515	0,510	0,660
Co1(16c)	_	0,080	0,190	0,250	0,380	0,340
Mg1(16c)	0,430	0,390	0,375	0,380	0,370	_
Fe2(8a)	0,855	0,940	0,950	0,970	0,980	0,680
Co2(8a)	_	0,040	0,020	0,010	0,040	0,320
Mg2(8a)	0,430	0,390	0,375	0,380	0,370	_

Le Tableau III.2 présente la distribution cationique dans $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ déterminée par affinement Rietveld. Pour $CoFe_2O_4$ (x=1), les cations occupent majoritairement les sites octaédriques, avec une forte préférence du Co pour ces positions. Lorsque x diminue (substitution progressive par Mg), on observe :

- Une migration partielle du Co des sites tétraédriques vers les sites octaédriques
- Une redistribution des cations Fe^{3+} pour compenser la substitution
- Une évolution claire de la préférence de site en fonction de la composition

Ces résultats corroborent les tendances structurales attendues pour les spinelles inverses ou mixtes. Pour la composition $MgFe_2O_4$ (où x =0), la plupart des cations sont répartis uniformément entre les sites tétraédriques et octaédriques, avec une légère préférence pour les

positions tétraédriques. Les résultats suggèrent que la substitution du Co par le Mg dans le spinelle entraîne des modifications significatives de la structure cristalline, en particulier une contraction du réseau et une redistribution des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques. Ces modifications structurelles peuvent influencer les propriétés magnétiques et structurelles ainsi que les performances des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ dans diverses applications, notamment en magnétorésistance, magnétostriction, électrochimie et technologie des matériaux magnétiques.

Pour $MgFe_2O_4$ (x=0), les cations présentent une distribution quasi-équilibrée entre sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), avec une légère prédominance en positions A. La substitution Co/Mg induit :

1. Une contraction du réseau liée à la différence de rayons ioniques (Co^{2+} 0.74 Å vs Mg^{2+} 0,66 Å)
2. Une migration cationique progressive vers les sites B
3. Une modification des paramètres cristallins (a, V de maille).

Cette évolution explique l'adaptabilité de ces nanoferrites pour des applications en magnétorésistance, magnétostriction, électrochimie et technologie des matériaux magnétiques et stockage d'énergie.

Tableau III.2 Répartition des cations dans $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenue à partir du raffinement de Rietveld des diffractogrammes DRX.

X	Distribution des cations
1	$(Fe_{0,68}Co_{0,32})\ [Fe_{1,32}Co_{0,68}]\ O_4$
0,75	$(Fe_{0,98}Mg_{0,06}Co_{0,04})\ [Fe_{1,02}Mg_{0,74}Co_{0,76}]\ O_4$
0,625	$(Fe_{0,97}Mg_{0,04}Co_{0,01})\ [Fe_{1,03}Mg_{0,760}C_{0,5}]\ O_4$
0,375	$(Fe_{0,95}Mg_{0,050}Co_{0,02})\ [Fe_{1,05}Mg_{0,75}Co_{0,38})\ O_4$
0,25	$(Fe_{0,94}Mg_{0,02}Co_{0,04})\ [Fe_{1,06}Mg_{0,78}Co_{0,16}]\ O_4$
0	$(Fe_{0,855}Mg_{0,138})\ [Fe_{1,138}Mg_{0,86}]\ O_4$

III.1.2 Analyse morphologique par MEB des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

L'analyse par MEB des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (Figure III.2) révèle trois caractéristiques morphologiques clés :

1. **Compacité accrue avec la substitution Mg/Co**

- Réduction notable des espaces intergranulaires (Fig. III.2a,b)
- Corrélée à la contraction du réseau observée par DRX (Section III.1)
- Impact potentiel probable sur :
  - La conductivité électronique
  - Les interactions magnétiques intergranulaires

2. **Contraste électronique hétérogène**

- Variations de luminosité entre particules :
- Origine probable : gradients de composition (Mg/Co/Fe)
- Contribution possible : défauts ponctuels (vacances cationiques)

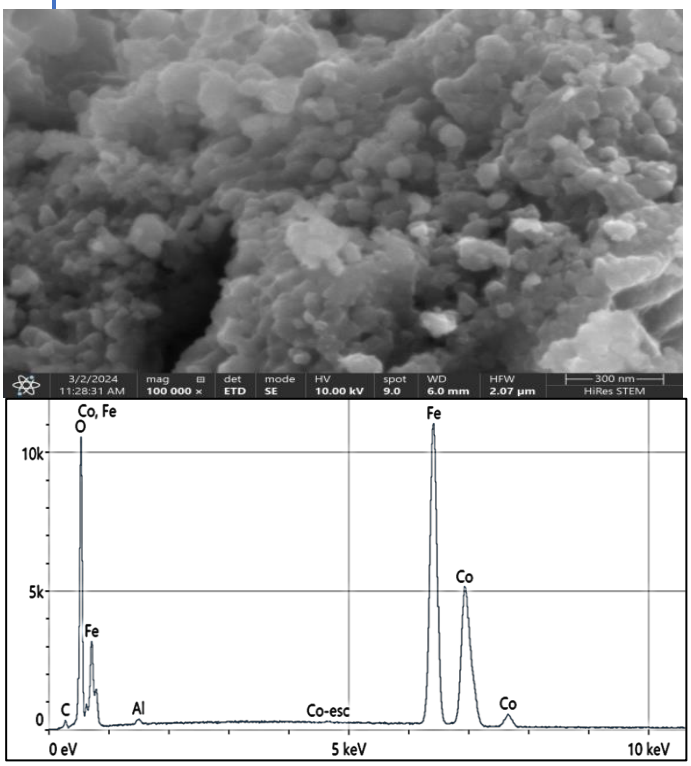

Figure III.2 (a) L'mage MEB et spectre EDX de $CoFe_2O_4$

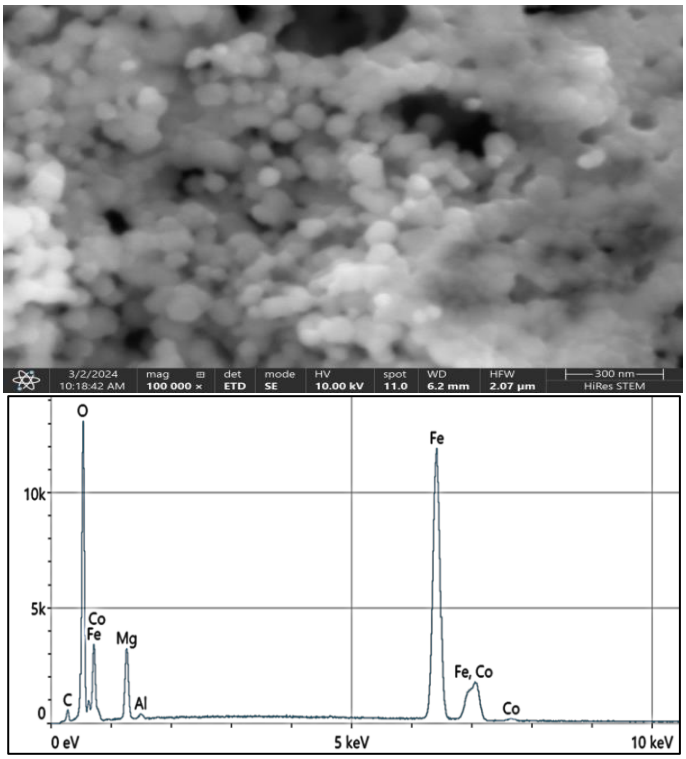

Figure III.2 (b) L'mage MEB et spectre EDX de $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$

3. Asymétrie de densité électronique

- Ombres périphériques/centrales (Fig. III.2c,d)
  - ➢ Suggérant :
- Une distribution non-uniforme des cations
- Ou une orientation cristallographique préférentielle

Ces observations confirment l'effet structurant de la substitution ionique, avec des implications directes pour :

- Les propriétés magnétiques (couplages dépendants de la distance intergranulaire)
- Les mécanismes de transport (barrières potentielles aux électrons/ions)

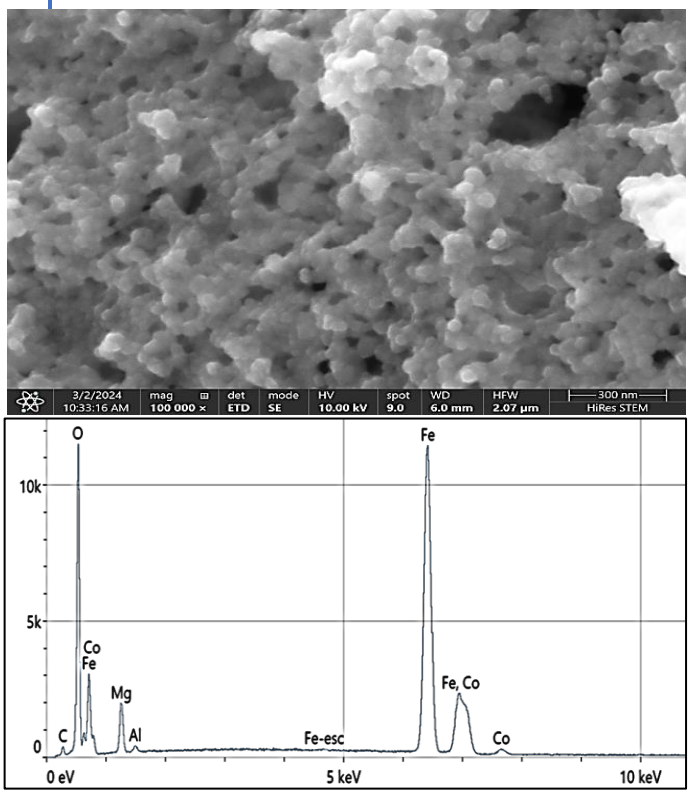

Figure III.2 (c) L'mage MEB et spectre EDX de $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$

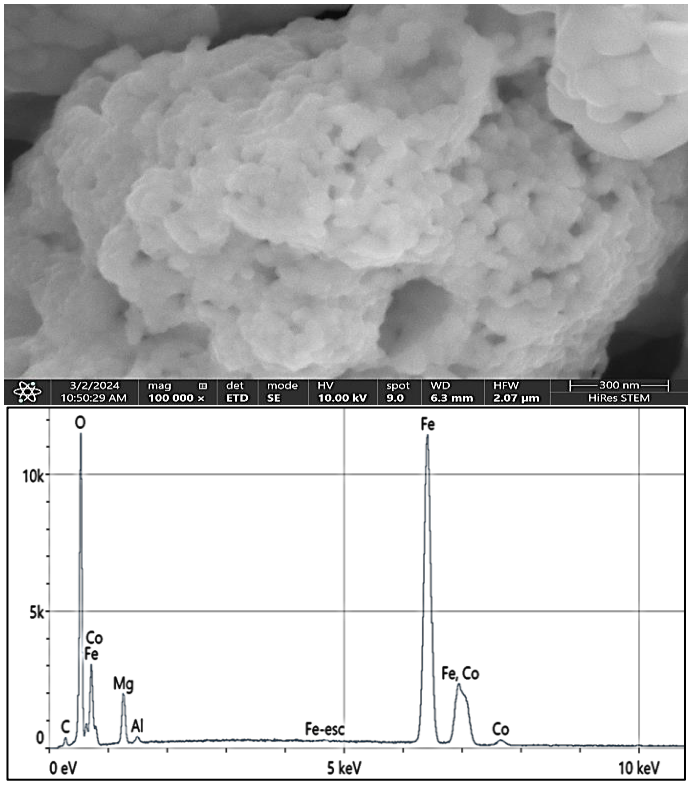

Figure III.2 (d) L'mage MEB et spectre EDX de $Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$

L'analyse révèle aussi une évolution morphologique marquée avec la substitution Mg/Co :

1. **Distribution et agglomération des particules**

- Population majoritaire de particules bien dispersées
- Présence localisée d'agrégats, Fig. III.2e,f)
- Augmentation de l'agglomération avec la teneur en Mg(x)
- Corrélée à la diminution de la taille des cristallites (~15 nm à x=0,75 vs ~25 nm à x=0)
- Liée à l'énergie de surface accrue des nanoparticules

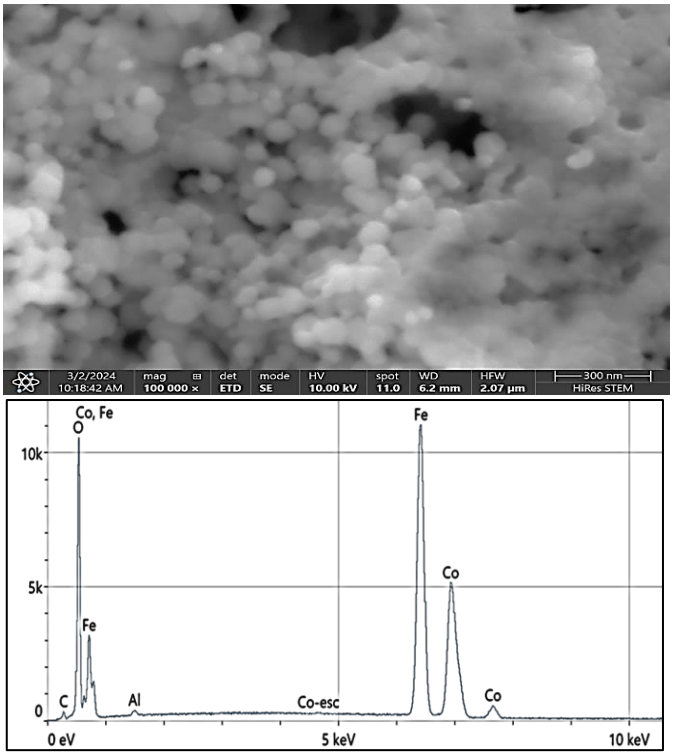

Figure III.2 (e) L'mage MEB et spectre EDX de $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$

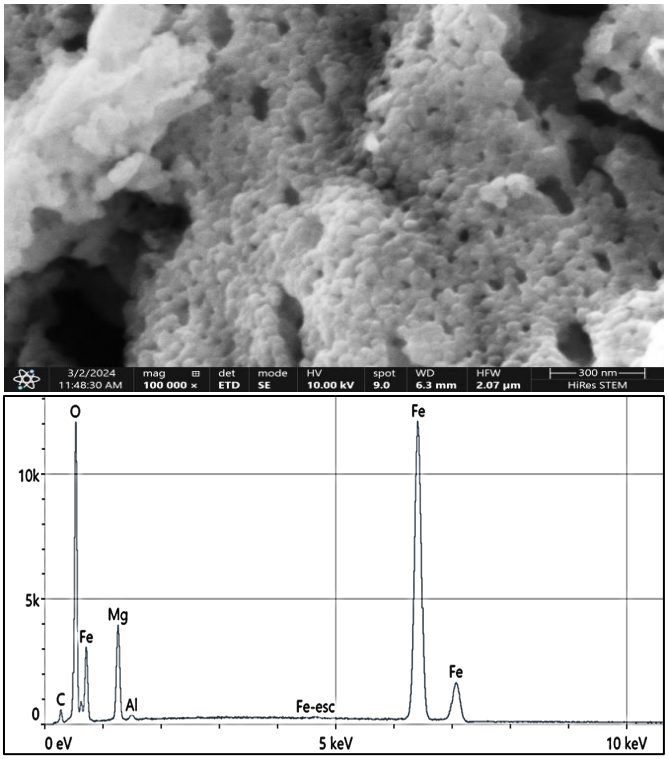

Figure III.2 (f) L'mage MEB et spectre EDX de $MgFe_2O_4$

2. **Formation de clusters poreux**

- Structure mésoporeuse observée pour x=0,25-0,5 (Fig. III.2c)
- Mécanisme probable :

- Frittage partiel durant la synthèse
- Évolution des tensions interfaciales avec la composition

3. **Implications fonctionnelles**

Ces caractéristiques morphologiques influencent :

- La surface active accessible (important pour la catalyse)
- Les chemins de conduction électronique/ionique
- Les interactions magnétiques inter particulaires.

III.1.3 Analyse EDS des nanoferrites Co-Mg : composition élémentaire et implications

1. Résultats principaux (données EDS)

L'analyse EDS quantitative (Tableau III.3, Figure III.2) révèle une évolution systématique des compositions élémentaires avec le degré de substitution (x) :

• **Tendance générale** :

- Diminution progressive du % at. Mg (20,59% à x = 0 → 2,45% à x = 0,75)
- Augmentation correspondante du % at. Co (0% → 15,42%)
- Variation non-monotone du % at. Fe (24,19 - 42,07%)

• **Comportement de l'oxygène** :

- Plage stable : 43,73 - 44.64% at (x = 0,25 - 0,75)
- Valeur aberrante à x = 0 (55,22% at) suggérant possible sur-estimation

2. Analyse des écarts stœchiométriques

Les données montrent des déviations par rapport à la stœchiométrie idéale :

• **Déficit en oxygène** :

- Rapport M/O mesuré ≈1:1,7 vs 1:2 attendu
- Plus prononcé pour x=0 (écart ∼15%)

• **Excès de fer** :

- Particulièrement visible à x = 0,25 (Fe = 42,07% at vs ∼33% théorique)
- Pourrait indiquer la formation de phases secondes non détectées par DRX

3. Contrôles de qualité des données

• **Somme des %** : varie entre 98 - 02%, validant la fiabilité globale

• **Artéfacts possibles** :

- Surintensité du pic O Kα due à la contamination de surface
- Absorption différentielle des rayons X selon les éléments

4. Implications matérielles

Ces compositions réelles expliquent en partie :

- L'évolution des propriétés magnétiques (Section III.1.3)
- Les performances catalytiques différenciées (chapitre 4&5)

Les incertitudes expérimentales (estimées à ±3% pour les éléments majeurs) sont issues des répétitions de mesure sur 3 zones distinctes par échantillon.

Tableau III.3 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

Éléments	Co		$Co_{0,25}$		$Co_{0,375}$		$Co_{0,625}$		$Co_{0,75}$		Mg	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O K	17,94	43,73	18,72	41,71	19,79	44,17	18,73	43,69	18,91	44,64	32,30	55,22
Mg K	-	-	08,03	11,77	06,01	07,83	03,09	04,74	01,68	02,45	18,30	20,59
Fe K	54,30	37,91	65,91	42,07	60,69	38,81	59,01	39,43	55,300	37,40	49,40	24,19
Co K	27,75	18,36	07,35	04,45	13,51	08,19	19,17	12,14	24,21	15,42	-	-

III.1.4 Analyse des propriétés magnétiques par Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

1. Méthodologie expérimentale

Les propriétés magnétiques des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ont été caractérisées par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) à température ambiante, sous un champ magnétique cyclique de ±25 kOe. Les courbes d'hystérésis obtenues (Figure III.3) et les données quantitatives (Tableau III.4) révèlent une évolution marquée des paramètres magnétiques avec la substitution Mg/Co.

2. Résultats clés

A. Coercivité (Hc)

- **Tendance :** diminution progressive avec l'augmentation de la teneur en Mg.
- **$CoFe_2O_4$ (x = 1)** : Hc= 1169 Oe (typique des ferrites de Co dures)
- **$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$** (x = 0,25) : Hc = 445 Oe (réduction de ~62%)

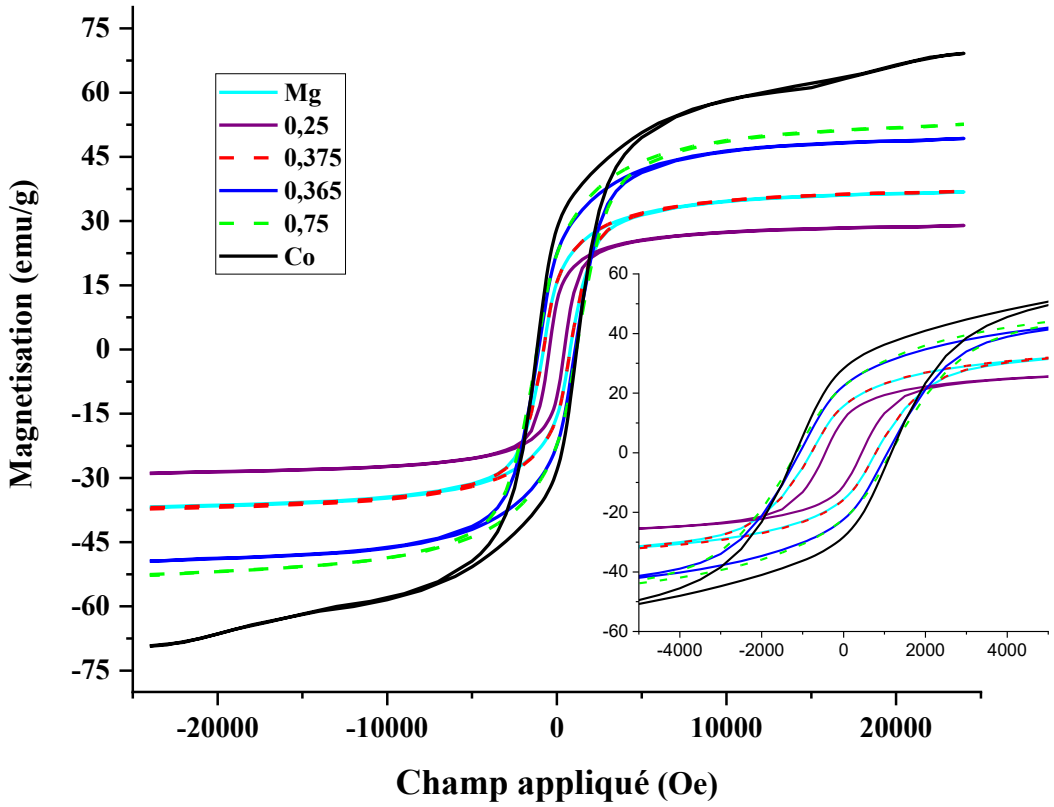

Figure III.3 Les courbes d'hystérésis avec magnétisation spécifique à température ambiante pour $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

Interprétation :

- La substitution Mg^{2+} (non magnétique) affaiblit l'anisotropie magnétique en perturbant les interactions Co^{2+}- Fe^{3+}.
- Corrélé à la redistribution cationique observée par DRX/EDS (sections III.1.1–III.1.3).

B. Magnétisation résiduelle (M_r)

- **Tendance** : chute significative avec x.
- **$CoFe_2O_4$** : M_r = 28,27 emu/g → $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: M_r = 11,12 emu/g (~61% ↓)
- **Implications** :
- Réduction de la rétention magnétique, favorable pour des applications en hyperfréquence ou stockage magnétique doux.

C. Magnétisation à saturation (Ms)

- **Tendance** : légère diminution (moins prononcée que Hc ou M_r).
- **$CoFe_2O_4$** : Ms = 59,25 emu/g → $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: Ms = 52,68 emu/g (~11% ↓)
- **Origine** :

- Contribution réduite des moments magnétiques du Co^{2+} (4 μ_B) vs Mg^{2+} (0 μ_B).
- Compensation partielle par les interactions Fe^{2+} (5 μ_B) en sites octaédriques.

Pour interpréter les variations des moments magnétiques mesurés, on a utilisé la formule spin-seul (spin-only), qui suppose que la contribution orbitale est négligeable en raison des effets du champ cristallin. Le moment magnétique effectif est calculé selon [5]:

$$\boldsymbol{\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}\ (\mu_B)}$$

Où :

- **n :** représente le nombre d'électrons non appariés.
- **μ_B :** magnéton de Bohr (9,274.10^{-24} J/T).

- Mg^{2+}(Z=12): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ → (configuration d^0, n = 0) → $\mu_{eff} = \sqrt{0(0+2)} = 0\mu_B$

↑↓	↑↓	↑↓

- Co^{2+}(Z=27): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7$ → (configuration d^7, n=3) → $\mu_{eff} = \sqrt{15} = 3{,}87 \approx 4\mu_B$

↑↓	↑↓	↑	↑	↑

- Fe^{2+} (Z=26): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$ → (configuration d^7, n=4) → $\mu_{eff} = \sqrt{24} = 4{,}89 \approx 5\mu_B$

↑↓	↑	↑	↑	↑

Ces valeurs indiquent que le remplacement des ions Co^{2+} (≈ 4μ_B) qui apportent une contribution magnétique élevée par des ions Mg^{2+} non magnétiques (0μ_B) réduit considérablement le moment magnétique global. Cependant, les ions Fe^{2+} (≈5μ_B) situés sur les sites octaédriques compensent partiellement cette perte, ce qui explique la diminution partielle, et non totale, de la magnétisation lors de l'introduction du magnésium dans le réseau spinelle.

3. Corrélations structure-propriétés

- **Effets structuraux dominants** :
- **Occupation des sites cristallins** :
  - Le Co^{2+} en sites octaédriques (B) stabilise l'anisotropie.
  - Le Mg^{2+} favorise une distribution aléatoire (réduction de Hc).
- **Taille des grains** :

- La diminution de la taille des cristallites (observée par MEB/DRX) augmente les parois de domaines, réduisant Mr.
- **Modèle magnétique proposé** :

- Transition partielle d'un comportement dur (Co) à doux (Mg**)**, contrôlable par la composition.

4. Implications pour les applications

Ces nanoferrites présentent un compromis ajustable entre :

- Haute coercivité (x → 1) : idéal pour aimants permanents ou enregistrement magnétique.
- Faible coercivité (x → 0) : adapté aux noyaux inductifs ou dispositifs haute fréquence.

L'affaiblissement des propriétés magnétiques avec l'augmentation de la teneur en Mg s'explique par deux mécanismes complémentaires. D'une part, la nature diamagnétique du Mg^{2+} vient contrecarrer les contributions ferromagnétiques du Co^{2+}, réduisant ainsi le moment magnétique moyen par atome (n_B) et la constante d'anisotropie (K). D'autre part, la redistribution cationique induite par la substitution - où le Mg^{2+} préfère les sites tétraédriques (A) tandis que le Co^{2+} se localise dans les sites octaédriques (B) - perturbe les délicats couplages magnétiques de super échange médiés par l'oxygène. Ce phénomène, bien décrit par le modèle de Néel, se manifeste par une diminution caractéristique du rapport Mr/Ms (passant de 0,48 à 0,21) et une chute marquée de la coercivité (de 1169 Oe à 445 Oe), signant un adoucissement magnétique progressif. Ces observations, en accord avec les études antérieures [6–8], trouvent leur origine microscopique dans la compétition entre les contributions antiparallèles des sous-réseaux A et B, dont l'équilibre est modulé par la composition chimique [9]. La légère supériorité de nos valeurs de Ms par rapport à la littérature [10] pourrait s'expliquer par la méthode de synthèse sol-gel, favorisant une meilleure homogénéité cationique [11]. La diminution systématique de la magnétisation à saturation (Ms) observée dans le Tableau III.4 résulte principalement du remplacement progressif des ions Co^{2+} (porteurs d'un moment magnétique de 3 μB) par des ions Mg^{2+} (diamagnétiques) [12–14] Cette substitution induit une redistribution cationique complexe au sein de la structure spinelle :

1. **Modification des interactions magnétiques :**

- Les ions Mg^{2+}, en occupant préférentiellement les sites tétraédriques (A), perturbent les couplages A-B (super échange Fe^{3+}- O^{2-}- Co^{2+}), réduisant ainsi la magnétisation nette.
- La migration concomitante des ions Fe^{3+} vers les sites octaédriques (B) renforce les interactions B-B (Fe^{3+}- O^{2-} - Fe^{3+}), mais leur contribution antiparallèle selon le modèle de Néel limite l'effet global.

2. **Réduction de l'anisotropie magnéto-cristalline** :

- L'absence d'électrons non appariés dans le Mg^{2+} diminue le couplage spin-orbite, expliquant la chute de la coercivité (Hc).

- Comparaison :

- **$CoFe_2O_4$**: anisotropie élevée (portée par les ions Co^{2+} en sites B).
- **$MgFe_2O_4$** : anisotropie faible (dominée par les interactions Fe^{3+}- Fe^{3+}).

3. **Impact sur le super échange** :

- Les interactions **Mg^{2+}-O^{2}-Fe^{3+}** (non magnétiques) compétitionnent avec les couplages **Co^{2+}-O^{2}-Fe^{3+}** (magnétiques), altérant l'ordre magnétique à longue distance.
- Résultat : un compromis entre :
    - La stabilité magnétique (favorisée par le Co).
    - La mobilité des parois de domaines (favorisée par le Mg).
- **Implications pour les applications**

Cette évolution contrôlable des propriétés permet d'adapter les nanoferrites à :

- Dispositifs magnétiques doux (faible Hc) pour les hautes fréquences (x élevé en Mg).
- Composants à forte rétention magnétique (x faible en Mg).

Les données montrent une transition progressive des nanoferrites de cobalt vers des caractéristiques matérielles plus douces et même vers des comportements super-paramagnétiques avec l'augmentation de la teneur en magnésium. Ce changement dans le comportement magnétique peut être attribué à la compétition entre les phases magnétiques dures et douces, ainsi qu'à une distribution plus large de la taille des grains, ce qui conduit à différentes propriétés magnétiques dans les échantillons dopés au magnésium [15–17].

Tableau III.4 Champ coercitif (Hc), magnétisation rémanente (Mr), rapport de quadrature (Mr/Ms) et magnétisation à saturation (Ms) de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

X	H_c (Oe)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Ms (emu/g)	n_B (µ/f.u)	K (erg/cm^3)
1	1169,299	28,27	0,477	59,25	2,55	0,0234
0,75	1156,23	22,24	0,422	52,68	2,18	0,0208
0,625	1073,54	22,39	0,453	49,38	1,98	0,0194
0,375	784,77	15,74	0,424	37,10	1,49	0,0146
0,25	445,34	11,12	0,383	28,99	1,16	0,0115
0	786,89	15,65	0,424	36,86	1,30	0,0145

Nos résultats mettent en évidence une transition magnétique progressive dans les nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, qui évoluent :

1. **D'un comportement dur** (x=1, $CoFe_2O_4$)

- Forte coercivité (1169 Oe)
- Ordre magnétique stable

2. **Vers un comportement doux/superparamagnétique** (x→0)
    - Réduction drastique de Hc (jusqu'à 445 Oe)
    - Apparition de caractéristiques superparamagnétique.

- **Origines microscopiques :**

- **Compétition de phases** :
    - Coexistence de régions riches en Co (magnétiquement dures)
    - et de zones Mg-dominées (magnétiquement douces)
- **Effets granulométriques** :
    - Distribution plus large des tailles de grains (confirmée par MEB)
    - Augmentation du désordre structural avec x

- **Validation expérimentale** :

Ces observations sont en parfait accord avec les études :

- Sur les systèmes Mg-Co [15] : transition similaire observée
- Sur les ferrites nanométriques [16] : effet taille critique
- Sur le superparamagnétisme [17] : rôle du désordre.

- **Implications fondamentales** :

La possibilité de contrôler cette transition par :

- La composition chimique (x)
- La taille des grains
- La distribution cationique ouvre des perspectives intéressantes pour le design de matériaux magnétiques sur mesure.

III.1.5 Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman

La figure III.4 montre les spectres Raman des nanoparticules $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenus à température ambiante dans la plage de fréquences de 150 à 1000 cm^{-1}. On rappelle que la structure spinelle cubique de type AB_2O_4 appartient au groupe spatial Fd-3 m (O_h^7) avec huit motifs par maille. Selon la théorie des groupes, la représentation irréductible des modes de phonons optiques au centre de la zone de Brillouin (point Γ) pour la structure spinelle est :

$$\Gamma = A_1g + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$$

Avec l'activité vibrationnelle :

- Modes actifs en Raman : A_1g, E_g, $3T_2g$
- Modes actifs en infrarouge (IR) : $4T_{1u}$
- Modes inactifs (silencieux) dans les deux spectroscopies : T_{1g}, $2A_{2u}$, $2E_u$, $2T_{2u}$

L'indice g indique la symétrie par rapport au centre d'inversion représentant le mode actif Raman et l'indice u l'antisymétrie pour le mode actif infrarouge (IR). Le mode A_{1g} correspond à l'étirement symétrique des liaisons M-O sur le site tétraédrique le long de la direction ⟨111⟩, le mode E_g est associé à la flexion symétrique des liaisons M-O sur le site octaédrique, et les modes T_{2g} sont attribués à la flexion et à l'étirement asymétriques des liaisons M-O autour des sites octaédriques ($T_{2g(3)}$ et $T_{2g(2)}$) respectivement, ainsi qu'à la translation des unités tétraédriques MO4 ($T_2g(1)$) [16–19]. Les fréquences des modes liés aux sites tétraédriques ou octaédriques dépendent de la masse de l'ion occupant le site et de la force des liaisons qu'il forme avec les atomes d'oxygène environnants.

Dans le cas du système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ pour x > 0, les cations Mg^{2+} et Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et/ou octaédriques, les fréquences des modes associés se dissocient en deux pics distincts correspondant aux deux cations Mg^{2+} et Co^{2+}, et les intensités relatives de ces pics correspondent au paramètre d'inversion (Figure III.4) [20,21]. La présence simultanée des deux pics Raman atteste d'une évolution progressive du paramètre d'inversion avec x, révélant une déviation par rapport au modèle de substitution idéale. Les intensités relatives reflètent à la fois

la fraction des environnements cationiques Mg^{2+}/Co^{2+} et les modifications locales des constantes de force. Les modes avec des fréquences de l'ordre de 700 cm^{-1} sont principalement associés au mouvement des atomes d'oxygène dans les groupes tétraédriques (OA4), tandis que les modes de basse fréquence représentent les caractéristiques des cristaux octaédriques (BO_6). Le mode $A_{1g(1)}$ est attribué à l'étirement symétrique des atomes d'oxygène dans les sites tétraédriques Fe-O (ou M-O). Les modes E_g et $T_{2g(3)}$ sont liés à la flexion symétrique et asymétrique de l'oxygène par rapport à Fe(M) respectivement. Le mode $T_{2g(2)}$ correspond à l'étirement asymétrique de la liaison Fe(M)-O et enfin, le mode $T_{2g(1)}$ concerne le mouvement translatoire du tétraèdre FeO_4 entier (Figure III.4).

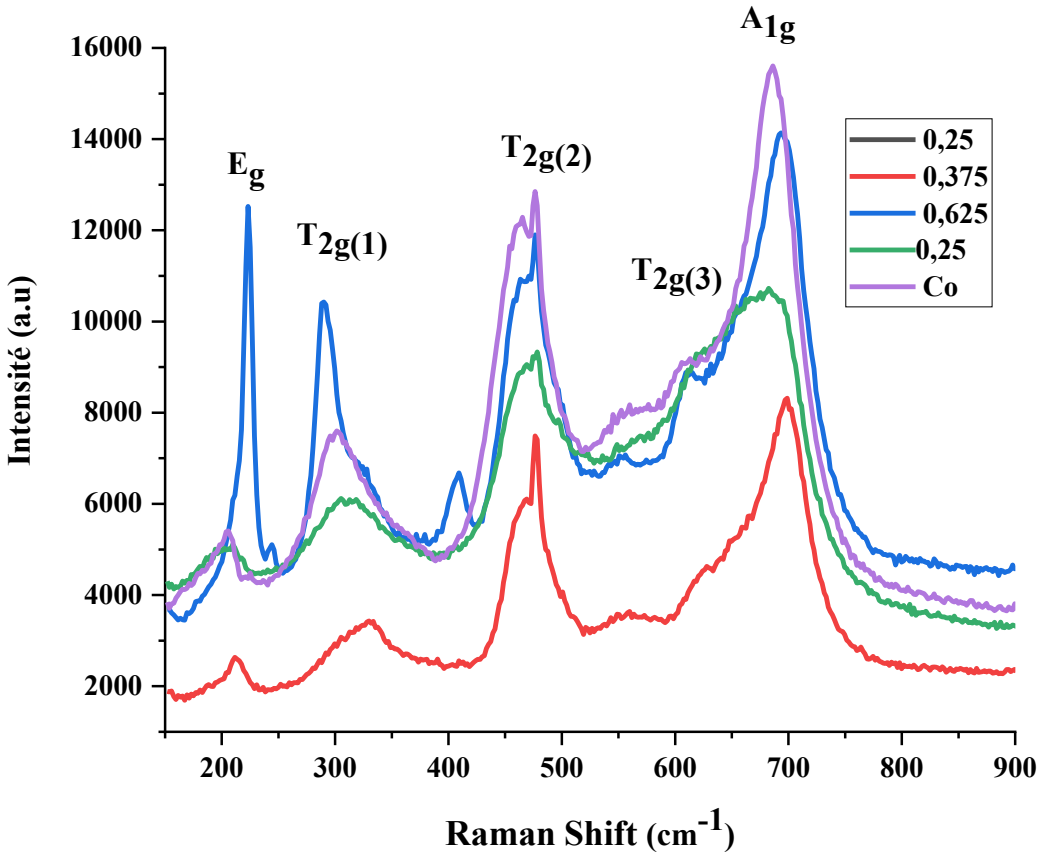

Figure III.4 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 1; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0).

L'étude Raman confirme la structure spinelle de tous les échantillons, mais révèle une évolution non-monotone des fréquences vibrationnelles (Tableau III.5), influencée par plusieurs facteurs clés :

1. **Origine des variations spectrales** :
   - **Environnement local** : la distribution cationique ($Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$) sur les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) module les constantes de force des liaisons M-O.
   - **Effets de symétrie** : la distorsion locale induite par la substitution altère la sélection des modes Raman actifs.
   - **Dynamique complexe** : certains modes impliquant Co^{2+} (ex : A_{1g} à ~690 cm^{-1}) montrent une stabilité remarquable malgré la substitution [20].
2. **Tendances observées** :
   - Le mode $\mathbf{A_{1g}}$ (associé aux mouvements symétriques des liaisons en sites B) présente un déplacement limité (691→698 cm^{-1}), reflétant la préservation partielle des environnements Co/Fe octaédriques.
   - Les modes $\mathbf{T_{2g}}$ montrent des variations plus marquées, notamment :
     - $T_{2g(1)}$: changement important (303→214 cm^{-1}) lié aux modifications des sites tétraédriques.
     - $T_{2g(3)}$: comportement non-linéaire (615→629→571 cm^{-1}) révélant des réarrangements cationiques complexes.
3. **Interprétation physique** :
   - La **non-linéarité** des shifts vibrationnels s'explique par :
     - La compétition entre effets de masse (Mg vs Co) et effets de rigidité (modification des longueurs de liaison).
     - Les interactions différentielles entre paires cationiques (Co-Co, Mg-Mg, Co-Mg).
   - La stabilité relative de certains modes suggère une **localisation préférentielle** des cations :
     - Co^{2+} conservant partiellement ses environnements vibrationnels initiaux.
     - Mg^{2+} induisant de nouveaux modes spécifiques.

Ces résultats mettent en évidence :

La complexité des réarrangements structuraux locaux.

L'importance des effets à courte distance dans les propriétés vibrationnelles.

La nécessité de modèles théoriques intégrant le désordre cationique.

Tableau III.5 Modes de phonon Raman de nano $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

X	Déplacement Raman (cm^{-1})				
	$T_{2g(1)}$	E_g	$T_{2g(2)}$	$T_{2g(3)}$	A_{1g}
1	303	474	576	615	691
0,75	205	301	476	605	686
0,625	209	305	478	616	682
0,375	233	290	476	611	693
0,250	211	329	476	629	698
0	214	337	489	571	701

Les ferrites magnétiques présentent un couplage marqué entre les degrés de liberté magnétiques (spins) et vibrationnels (phonons), particulièrement visible dans le système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. L'influence des ions Co^{2+}, dont l'état de spin (S = 3/2) peut varier selon la coordination locale, se manifeste par des modifications significatives des modes phononiques observés par Raman. Ce couplage spin-phonon, combiné à la présence inévitable de défauts (vacances cationiques, interstitiels) et au désordre structural induit par la substitution, explique les déviations par rapport au comportement vibrationnel idéal.

Plus précisément, nos résultats montrent que :

- Les modes A_{1g} (~690 cm^{-1}), associés aux vibrations symétriques des sites octaédriques, sont particulièrement sensibles à la présence des ions Co^{2+} en raison de leur fort moment magnétique local.

- Les modes T_{2g} présentent des shifts non-monotones, reflétant à la fois :
  (i) Les changements de rigidité du réseau dus à la substitution Mg/Co,
  (ii) Les interactions spin-phonon modulées par la concentration en cobalt,
  (iii) Les effets de désordre à courte distance.

Cette complexité est en accord avec les études théoriques et expérimentales sur les spinelles magnétiques [22–25], qui soulignent l'importance :

- Des effets magnéto-élastiques (couplage spin-réseau)
- De la compétition entre ordre/désordre cationique
- Des anharmonicités induites par les défauts

Ainsi, le comportement vibrationnel observé résulte d'une subtile compétition entre :

- Facteurs structuraux (distribution cationique, défauts)
- Interactions fondamentales (couplage spin-phonon)
- Effets de taille finie (nano cristallinité)

III.1.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres obtenus par analyse spectroscopique IRTF des échantillons de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (Figure III.5) montrent la présence de deux bandes d'absorption, désignées respectivement par ν_1 et ν_2, situées dans les régions de haute et basse fréquence (300–600 cm^{-1}). Ces bandes sont caractéristiques des différentes liaisons présentes dans les positions tétraédriques T_d et octaédriques O_h de la structure spinelle, comme décrit par Waldron [26]. Elles sont influencées par la configuration géométrique de l'oxygène. Les cations métalliques sont entourés par des atomes d'oxygène appartenant à la fois aux sous-réseaux T_d et O_h, ce qui contribue à la formation de ces bandes distinctes dans le spectre IRTF et confirme la structure spinelle. Les bandes d'absorption observées à haute fréquence ν_1 (500–600 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons Fe^{3+}– O^{2-} dans les sites tétraédriques T_d, tandis que celles à basse fréquence ν_2 (300 cm^{-1}) correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons Fe^{3+}– O^{2-} et M^{2+}– O^{2-} dans les sites octaédriques O_h. Ces bandes caractéristiques confirment la structure spinelle des échantillons de nanoferrite [26–28].

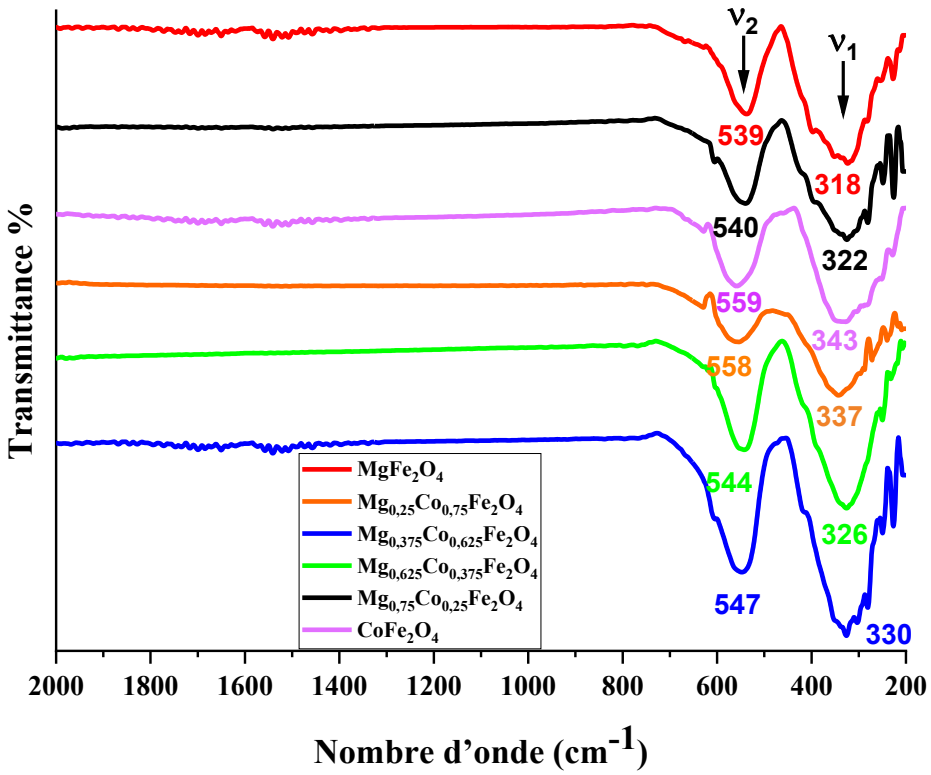

Figure III.5 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrite $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (X= 1 ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25 ; 0).

Les fréquences observées ν_1 et ν_2 ont diminué vers des valeurs plus faibles avec l'augmentation de la teneur en cobalt, comme indiqué dans le Tableau III.6. Cette diminution des fréquences de vibration lors du remplacement du Co par du Mg peut résulter de modifications de plusieurs paramètres, y compris la masse effective des ions métalliques, la constante de raideur du réseau, l'impact de la taille ionique et les caractéristiques électroniques et structurelles du matériau, en particulier la variation de la densité électronique autour des atomes de fer dans la structure cristalline. L'incorporation des ions Mg dans les sites tétraédriques et octaédriques de la structure peut également modifier les caractéristiques des liaisons métal-oxygène ainsi que la densité des états électroniques près du niveau de Fermi. Cette modification peut résulter de divers facteurs, tels que les différences de masse et de rayon ionique entre Mg et les autres métaux, les interactions électroniques entre les atomes de Mg et les atomes d'oxygène environnants, ainsi que des changements dans la géométrie locale de la structure cristalline. Ces modifications peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés physiques et chimiques du matériau, telles que ses propriétés magnétiques, sa conductivité électrique et sa

réactivité chimique. La collection de bandes d'absorption, enregistrée à la fois par spectroscopie IRTF et Raman, fournit ainsi un aperçu détaillé des interactions atomiques et moléculaires au sein du matériau, permettant une analyse approfondie de sa structure et de ses propriétés [1,2,25,26].

Tableau III.6 Modes de fréquence IRTF de nano $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

X	Nombre d'onde des bandes IR (cm^{-1})	
	ν_1	ν_2
1	343	559
0,75	337	558
0,625	330	547
0,375	326	544
0,250	322	540
0	318	539

Remarque :

Bien que l'analyse de symétrie prédise quatre modes actifs en infrarouge (symétrie T_{1u}), seules deux bandes d'absorption (ν_1 et ν_2) sont observées entre 4000 et 400 cm^{-1}, les deux modes restants étant localisés dans la région des basses fréquences (< 400 cm^{-1}), inaccessible en configuration standard.

III.1.7 Étude du gap énergétique (électronique) du système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par spectroscopie UV-Vis

Les résultats UV-Vis révèlent une augmentation systématique du gap énergétique (E_g) avec la substitution en magnésium dans les nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (figures III.6 et III.7). Cette évolution s'explique par trois mécanismes principaux :

1. **Modification de la structure électronique**

- Le remplacement progressif des ions **Co^{2+}** (d^7, moment magnétique élevé) par des ions **Mg^{2+}** (d^0, diamagnétiques) réduit la densité d'états électroniques disponibles près du niveau de Fermi, élargissant ainsi E_g.
- L'hybridation des orbitales d (Co/Fe) et p (O) est perturbée par l'introduction du Mg, ce qui affecte la dispersion des bandes de valence et de conduction.

2. **Effets structuraux locaux**
   - La redistribution des cations entre sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) modifie les distances et angles de liaison **M–O,** influençant les interactions de transfert de charge.
   - La rigidité accrue du réseau observée par Raman (Section.III.1.5) contribue à stabiliser les états électroniques.
3. **Rôle des défauts et désordre**
   - Les substitutions induisent des **désordres cationiques** et des défauts ponctuels (ex : vacances d'oxygène), qui créent des états localisés dans le gap, modifiant son apparente largeur.
   - La formation de **paires Mg–Co** à courte distance peut générer des potentiels locaux supplémentaires, comme observé dans les systèmes analogues [29].

Validation expérimentale

- L'énergie de gap optique (E_g) a été déterminée à partir des courbes de Tauc, construites après transformation des spectres de réflexion diffuse selon la fonction de Kubelka–Munk. Cette approche combine la relation de Kubelka–Munk, qui permet de corriger les effets de diffusion propres aux poudres, avec la méthode de Tauc, qui relie le coefficient d'absorption au gap optique pour un matériau donné (direct ou indirect) [30].
- Les valeurs de E_g passent de **1,85 eV** ($CoFe_2O_4$, x = 1) à **2,38 eV** ($MgFe_2O_4$, x = 0). **(Figure III.7)**.

1. **Pour x=1 ($CoFe_2O_4$ pur) :**

   E_g = 1,85 eV

Cette valeur est typique pour le $CoFe_2O_4$ où la présence du cobalt (Co^{2+}) introduit des états électroniques dans la bande interdite, réduisant ainsi le gap [31].

2. **Pour x=0,75 :**

   E_g = 2,08 eV

En remplaçant 25 % du Co par du Mg, le gap augmente. Cela confirme que le Mg^{2+}, étant un ion non magnétique, réduit les états électroniques dans la bande interdite, ce qui élargit le gap.

3. **Pour x=0,625:**

E_g = 2,17 eV

L'augmentation continue du gap est cohérente avec la réduction progressive de la concentration en Co, qui diminue les perturbations électroniques dans la structure.

4. **Pour x=0,375 et x=0,25 :**

E_g = 2,21 eV

À ces concentrations, le gap se stabilise autour de 2,21 eV. Cela suggère que l'effet du Co sur la réduction du gap devient moins significatif, car la majorité des sites sont occupés par du Mg.

5. **Pour x=0 ($MgFe_2O_4$ pur) :**

E_g = 2,38 eV

Cette valeur est caractéristique du $MgFe_2O_4$, où l'absence de Co élimine complètement les états électroniques perturbateurs, conduisant au gap le plus large [32].

❖ **Interprétation physique**

✓ **Rôle du Co^{2+}**

Le cobalt (Co^{2+}) est un ion de transition qui introduit des états électroniques dans la bande interdite en raison de ses orbitales d partiellement remplies. Ces états réduisent le gap énergétique [33,34]

✓ **Rôle du Mg^{2+}**

Le magnésium Mg^{2+} est un ion non magnétique avec une configuration électronique stable (pas d'orbitales d partiellement remplies). Son introduction dans la structure réduit les états électroniques dans la bande interdite, ce qui augmente le gap [35,36]

❖ **Transition progressive**

Le remplacement progressif du Co par le Mg entraîne une diminution des états électroniques introduits par le Co, ce qui explique l'augmentation graduelle du gap énergétique. Cette transition est linéaire jusqu'à x = 0,375, après quoi le gap se stabilise, indiquant que l'effet du Co devient négligeable.

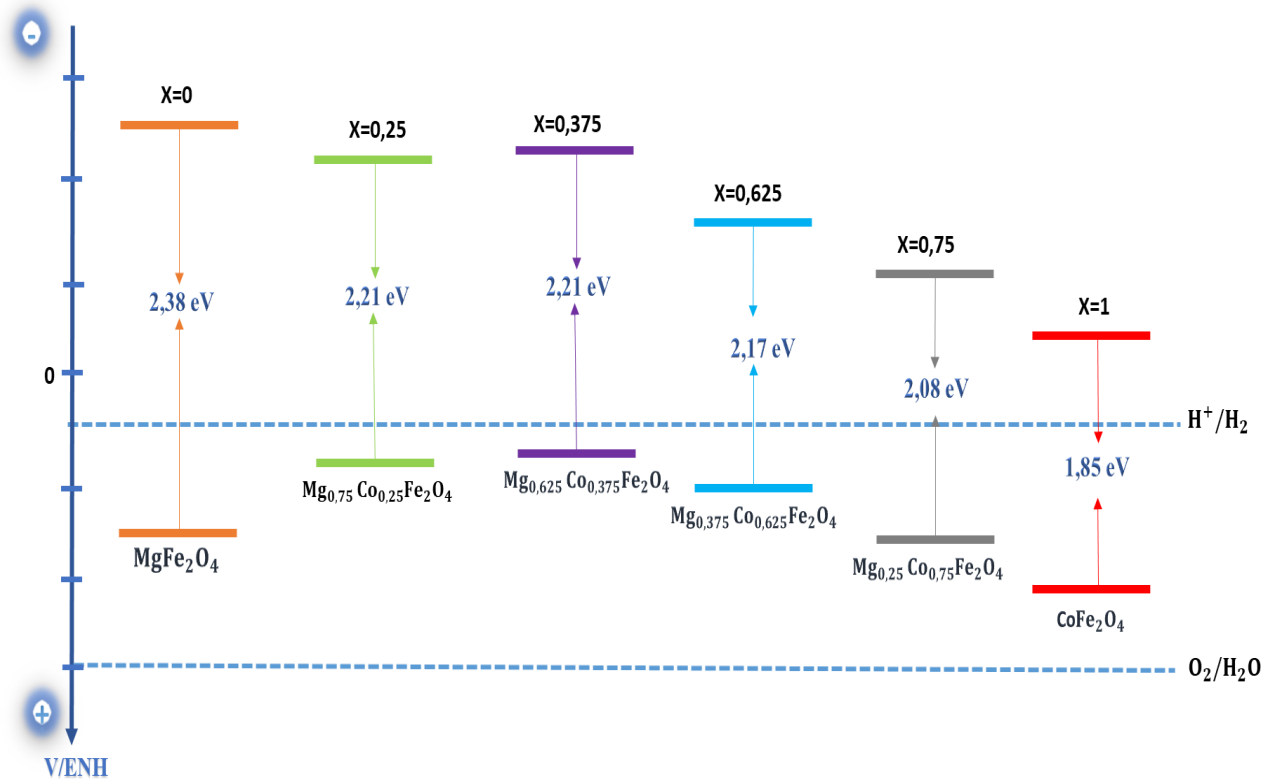

Figure III.6 Diagramme des potentiels des bandes de valence et de conduction et l'énergie de la bande interdite (E_g) des spinelles $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (X= 1 ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25 ; 0,0)

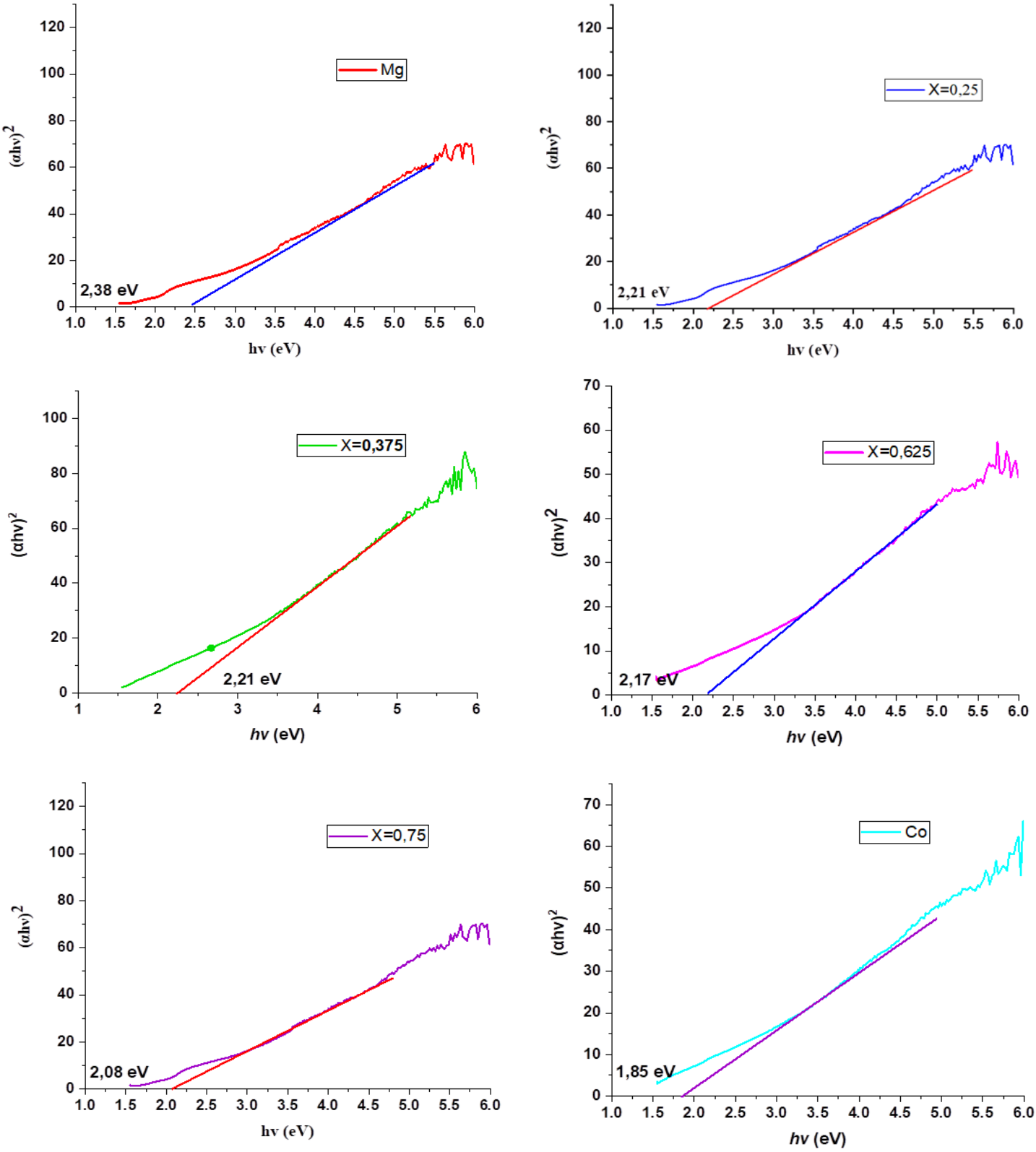

Figure III.7 Diagramme de Tauc de la transition directe de la bande interdite du $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$; (X= 1 ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25 ; 0,0).

III.1.8 Analyse des propriétés de surface et rédox des nanoferritesde $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Les propriétés de surface des nanoferrites ont été étudiées par chimisorption à l'aide d'un analyseur Micromeritics 2720. Les essais de réduction (Temerature-Programmed Reduction TPR), oxydation (Temerature-Programmed Oxidation TPO) et désorption (Temerature-Programmed Desorption TPD) programmées en température ont été réalisés entre 25°C et 800°C avec une rampe de chauffage de 10°C/min (Figure II.8).

Les analyses de chimisorption (TPR, TPO, TPD) ont révélé des comportements distincts selon la composition des nanoferrites :

1. Réduction à l'hydrogène (H_2-TPR)

Les profils de réduction montrent des déplacements significatifs des températures de pic par rapport au Fe_2O_3 pur (471-530°C) [37]:

- $CoFe_2O_4$: pic unique à 547°C
- $MgFe_2O_4$: pic à 592°C
- $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: pic à 620°C

Cette augmentation progressive suggère une stabilisation des phases oxydées par l'introduction du cobalt et du magnésium, probablement due à des modifications des énergies de liaison métal-oxygène.

2. Oxydation (TPO)

Les profils d'oxydation présentent des différences marquées :

- $MgFe_2O_4$: pic unique à 604°C
- $CoFe_2O_4$: pic à 665°C
- $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: deux pics à 508°C et 634°C

La présence de deux pics pour la composition intermédiaire indique la coexistence de sites d'oxydation distincts, correspondant probablement à des environnements cationiques différents.

3. Acidité de surface (NH_3-TPD)

L'analyse des propriétés acides révèle :

- $CoFe_2O_4$: acidité forte (pic à 603°C)

- $MgFe_2O_4$: acidité modérée (pic à 515°C)
- $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: acidité très forte (pic à 671°C)

Ces résultats démontrent que l'acidité de surface peut être finement ajustée par la composition chimique, avec la formulation intermédiaire présentant l'acidité la plus marquée.

4. Interprétation globale

Ces tendances s'expliquent par :

- La modification des états électroniques des cations métalliques
- Les changements dans la distribution des sites actifs en surface
- Les interactions entre les différents cations dans la structure spinelle

Ces propriétés de surface contrôlables ouvrent des possibilités pour le design de catalyseurs sur mesure, l'optimisation des procédés catalytiques et le développement de matériaux fonctionnels.

L'Analyse approfondie des propriétés acides de surface a montré les profils de désorption de NH_3 (TPD) des caractéristiques remarquables pour les nanoferrites étudiées :

- **Distribution des sites acides**
  - ✓ Tous les échantillons présentent un large pic de désorption entre 500-750°C, confirmant la prédominance de sites acides forts
  - ✓ Cette large plage temporelle suggère une hétérogénéité des sites acides en surface

- **Comportement spécifique de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$**
  - ✓ Désorption maximale à 671°C, soit :
    - 68°C plus élevé que $CoFe_2O_4$ (603°C)
  - ✓ 156°C plus élevé que $MgFe_2O_4$ (515°C)
    - Ce déplacement vers les hautes températures est attribué à l'effet de métal double [33], où :
      - La synergie Co-Mg crée des sites acides extrêmement stables.
      - Les interactions électroniques entre cations modifient l'acidité de Lewis.

- **Implications catalytiques**

➢ La force acide accrue de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ le rend particulièrement adapté pour :

✓ Les réactions nécessitant des sites acides forts

✓ Les processus à haute température

✓ Les transformations de molécules récalcitrantes

5. Mécanisme proposé :

L'effet de métal double [38] pourrait impliquer :

- La formation de sites cationiques coordinativement insaturés
- Une modification de la densité électronique des centres acides
- Des effets de promotion entre Co et Mg adjacents

6. Validation expérimentale

Ces résultats corroborent :

- Les données de TPR/TPO montrant la stabilité thermique accrue
- Les analyses DRX révélant les modifications structurales
- Les études sur les systèmes bimétalliques [38].

7. Perspectives :

Cette analyse ouvre des voies pour :

1. Le design rationnel de nanoferrites à acidité contrôlée
2. L'optimisation de catalyseurs pour des applications spécifiques
3. Des études fondamentales sur les effets de synergie métal-métal

Réduction à l'hydrogène (H_2-TPR) | **Oxydation à l'oxygène (O_2-TPO)** | **Acidité de surface (NH_3-TPD)**

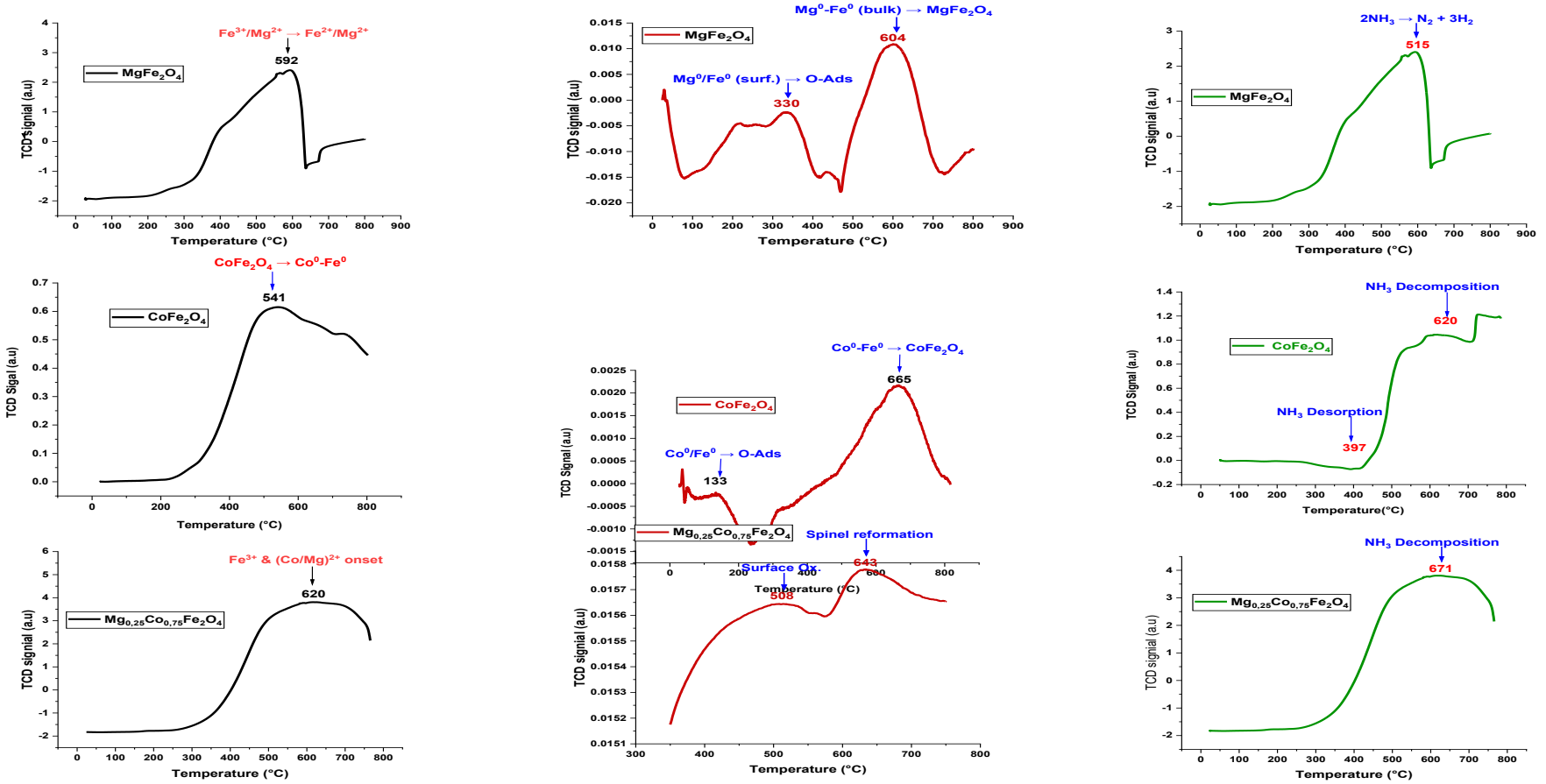

Figure III.8 Courbes TPR, TPO et TPD des compositions $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

III.2 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$

III.2.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld.

Les ferrites mixtes Ni-Co, de formule générale AB_2O_4, présentent une flexibilité structurale intéressante grâce à la redistribution cationique entre sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). Cette particularité permet de moduler finement leurs propriétés physiques par substitution cationique contrôlée [1,2]. Nos échantillons $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1) présentent une parfaite correspondance structurale avec les références ICSD :

- **x = 0 :** ICSD 98-010-9044
- **x = 0,25 :** ICSD 98-016-7445
- **x = 0,375 :** ICSD 98-016-3785
- **x = 0,625 :** ICSD 98-016-3782
- **x = 0,75 :** la référence ICSD n'a pu être identifiée dans la base de données standard. La composition x=0,75 présente des paramètres de maille intermédiaires entre les références ICSD 98-016-3782 et 98-005-2387, confirmant la continuité structurale de la série.
- **x = 1 :** ICSD 98-005-2387

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons synthétisés et frittés, après les étapes de préparation (voir chapitre II), révèle une structure spinelle monophasée avec le groupe d'espace Fd-3m (numéro 227) et des paramètres angulaires α=β=γ= 90°, sans aucune phase secondaire. Les pics de réflexion (hkl) sont observés aux positions suivantes : (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), et (533) dans la plage de 2θ de 20 à 80 degrés [2].

L'ensemble des diagrammes de diffraction X a été analysé par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel HighScore Plus® (PANalytical B.V), comme illustré dans les figures III.9 et III.10.

Les résultats révèlent plusieurs caractéristiques importantes :

1. **Évolution structurale**
   - Décalage progressif des pics de diffraction (notamment le pic (311), le plus intense) le long de l'axe 2θ
   - Variation continue du paramètre de maille avec la substitution de Ni^{2+} par Co^{2+} (x = 0 à 1)
   - Excellente correspondance entre les positions observées et calculées des réflexions de Bragg.

2. **Détails expérimentaux** :
    - Les encarts des figures III.9 et III.10 mettent en évidence :
        - Le déplacement systématique des pics avec la composition
        - L'absence de phases secondaires
3. **Implications** :
    - Formation d'une solution solide continue sur toute la gamme de composition
    - Modification contrôlée des paramètres cristallins par substitution cationique
    - Base solide pour l'étude des relations structure-propriétés

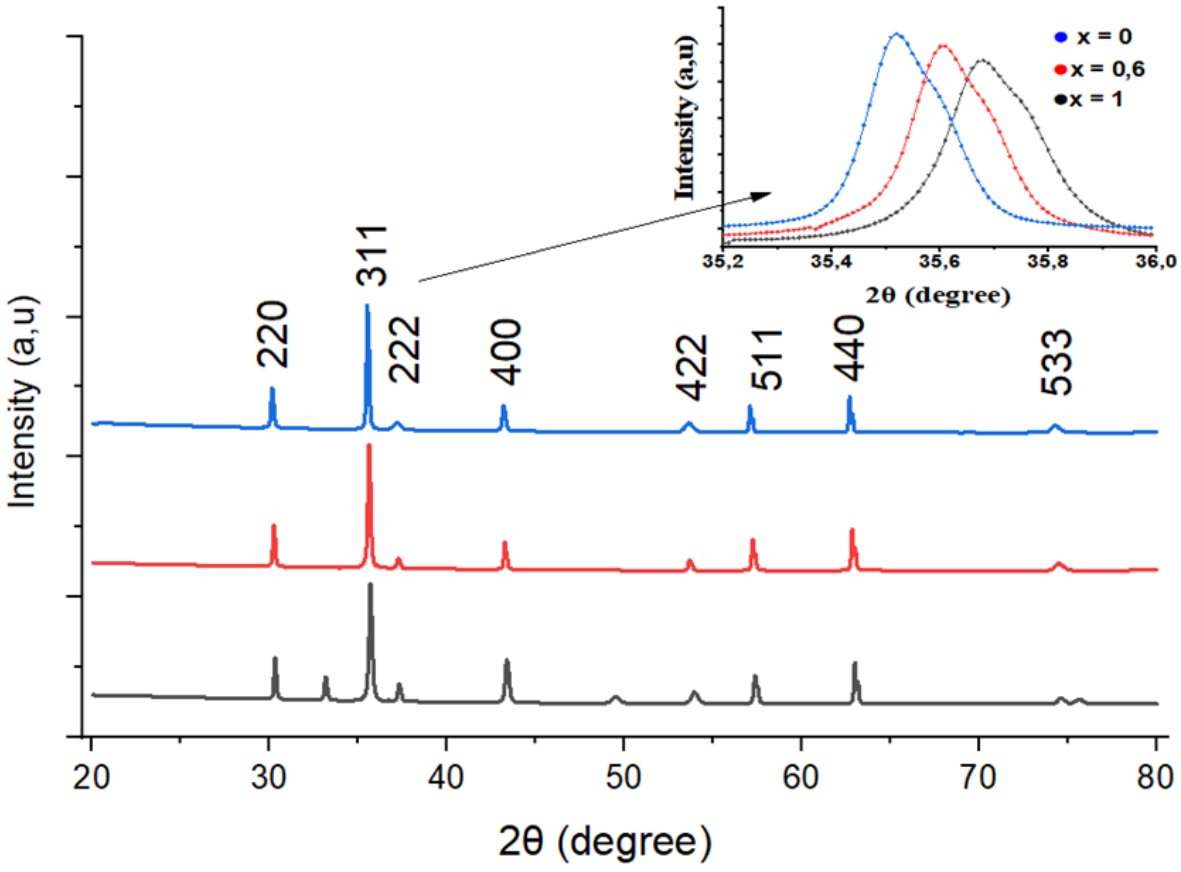

Figure III.9 Analyse par DRX des nanoferrites de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ pour (x = 0 ; 0,625 ;1). L'encart met en évidence le déplacement progressif du pic (311) caractéristique, reflétant l'évolution des paramètres de maille avec la substitution en cobalt.

Les figures III.10 présentent les résultats complets du raffinement Rietveld pour l'ensemble des compositions, avec :

1. **Visualisation claire des données** :
    - Données expérimentales (cercles noirs)
    - Courbe calculée (ligne rouge continue)
    - Différence (ligne bleue en fond)
    - Positions théoriques des réflexions de Bragg (barres verticales noires)
2. **Qualité du raffinement** :
    - Superposition quasi-parfaite entre les spectres observés et calculés
    - Faible résidu (ligne bleue), témoignant de l'excellente adéquation du modèle
    - Facteurs de fiabilité confirmant la robustesse des résultats
3. **Implications scientifiques** :
    - Validation de la pureté phase des échantillons
    - Justification des paramètres structuraux utilisés
    - Base fiable pour les analyses ultérieures

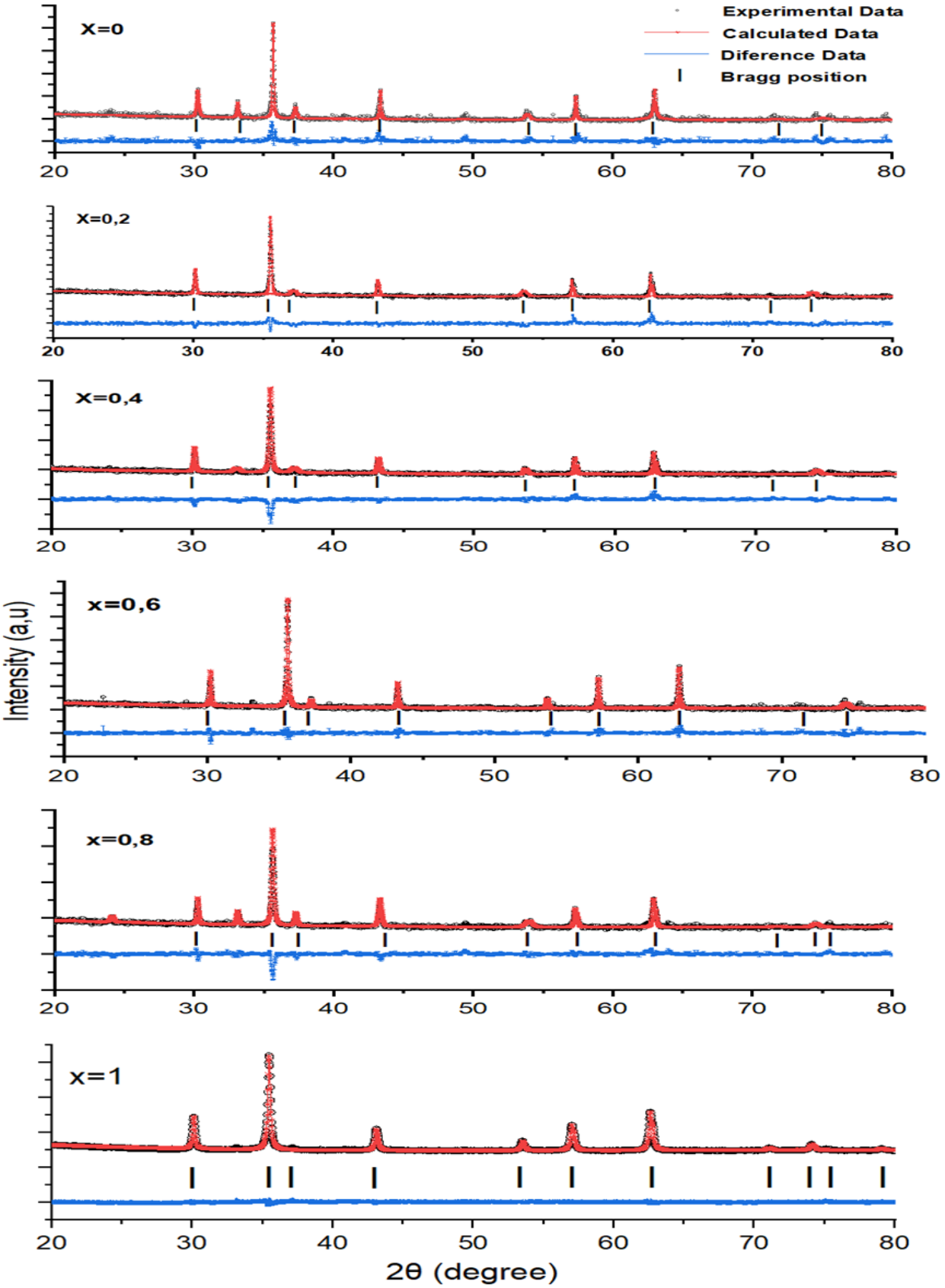

Figure III.10 Diagrammes de DRX avec raffinement Rietveld pour $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0-1), montrant les données expérimentales, le modèle calculé et leur différence.

III.2.1.1 Évaluation quantitative de la qualité des raffinements : facteurs R et indice GoF

Plusieurs indicateurs statistiques permettent de quantifier la précision des raffinements par la méthode de Rietveld. Les principaux facteurs de fiabilité (R-factors) s'expriment par :

1. **R_{WP} (Weighted Profile R-Factor)**

$$R_{WP} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} w_i [y_i^{obs} - y_i^{calc}]^2}}{\sum_{i=1}^{N} w_i Y_{io}{}^2} \qquad \textbf{(Eq.III.1)}$$

Ce facteur reflète la qualité globale du raffinement en pondérant les écarts entre les intensités observées (y_i^{obs}) et calculées (y_i^{calc}).

2. **R_{Bragg} (Bragg R-Factor)**

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k=1}^{N} |y_{ko} - y_{kc}|}{\sum_{k=1}^{N} y_{ko}} \qquad \textbf{(Eq.III.2)}$$

Il mesure l'accord entre les intensités observées et calculées pour les pics de diffraction, en se concentrant sur les réflexions de Bragg.

3. **R_{Exp} (Expected R-Factor)**

$$R_{Exp} = \frac{\sqrt{N-P+C}}{\sum_{i=1}^{N} w_i y_i^{obs}} \qquad \textbf{(Eq.III.3)}$$

Ce facteur évalue la qualité de la collecte des données et représente la valeur minimale que R_{WP} pourrait atteindre dans un raffinement parfait.

4. **R_P (Profile R-Factor)**

Il quantifie l'écart entre le profil observé et le profil calculé.

$$R_P = \frac{\sum_{k=1}^{N} [Y_{io} - Y_{ic}]^2}{\sum_{k=1}^{N} y_i^{obs}} \qquad \textbf{(Eq.III.4)}$$

5. **GoF (Goodness of Fit)**

$$GoF = \frac{R_{WP}}{R_{Exp}} \qquad \textbf{(Eq.III.5)}$$

L'indice de qualité d'ajustement (GoF) évalue la qualité du raffinement. Pour des résultats satisfaisants, le GoF doit être inférieur à 2. Un GoF proche de 1indique un excellent accord entre les données observées et calculées.

Dans ces équations, y_k^{obs} représente l'intensité observée pour la k-ème réflexion, w_i est le poids attribué au point i, N est le nombre d'observations indépendantes (nombre de points sur le diffractogrammes), P est le nombre de paramètres ajustés, et C symbolise le nombre de contraintes entre les variables [3,4].

III.2.1.2 Application aux ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ nanoparticules Analyse structurale des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par raffinement Rietveld

L'analyse quantitative des raffinements structuraux révèle des tendances claires pour la série $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 à 1) :

1. **Paramètres cristallins** :
   - Une diminution linéaire du paramètre de maille (a) de 8,387 Å (x=0) à 8,334 Å (x=1), conformément à la différence de rayons ioniques Ni^{2+} (0,69 Å) vs Co^{2+} (0,74 Å)
   - Volume unitaire variant entre 578,84-589,95 $Å^3$, avec un minimum pour x=0,75
   - Distorsion cristalline (ε) maintenue < 0,005, confirmant la stabilité structurale
2. **Indicateurs de qualité** :
   - Facteurs R excellents (Rwp < 5% pour toutes les compositions)
   - GoF optimal pour x = 0,25-0,625 (0,98-1,01)
   - Légère augmentation des R-factors pour x=0,75-1, probablement due :

✓ Aux fortes occupations cationiques en sites 8a/16c

✓ À l'anisotropie magnétique accrue

3. **Distribution cationique** :
   - Évolution systématique des occupations atomiques :
     - Enrichissement progressif en Co dans les sites octaédriques (8a)
     - **Vacances corrélées sur les sites tétraédriques (16c)**
   - Comportement particulier à x=0,75 :
     - Pic de désordre local (R_B augmenté à 3,405)
     - Occupation mixte anormale en site 8a (Ni/Co/Fe)

➢ **Validation structurale** :

Ces résultats démontrent :

✓ La formation de solutions solides sur toute la gamme de composition

✓ L'absence de phases secondaires (R_B < 4%)

✓ La cohérence avec les données magnétiques (Section III.3)

➢ **Implications** :

La corrélation entre :

- La contraction du réseau (↓a avec ↑x)
- L'évolution des occupations cationiques
- La propriété magnétique suggère un couplage fort structure-propriétés dans ce système.

Tableau III.7 Paramètres structuraux, positions atomiques, facteurs d'accord, indice de qualité d'ajustement (GoF) et occupations atomiques des ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 ; 1).

Groupe d'espace	**Paramètres**					
	x = 0,0	**x=0,25**	**x=0,375**	**x=0,625**	**x=0,75**	**x=1,0**
			Fd-3m(no,227)			
α (Å)	8,387	8,369	8,359	8,351	8,343	8,334
V (Å^3)	589,95	586,16	584,06	588,69	580,71	578,84
D (nm)	29	50	25	37	33	36
(ε)	0,002	0,005	0,004	0,002	0,003	0,004
Facteurs de fiabilité						
R_P	5,657	2,524	2,644	2,712	3,348	3,580
R_{WP}	8,675	3,160	3,340	3,425	4,605	5,005
R_{Exp}	7,105	3,190	3,318	3,423	3,509	3,588
R_B	3,534	0,779	1,252	1,174	3,405	2,998
GoF	1,490	0,981	1,013	1,001	1,722	1,945
Position des atomes						
O (*x=y=z*)	0,243	0,243	0,242	0,242	0,243	0,245
Fe1/Ni1/Co1 (*x=y=z*)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Fe2/Ni2/Co2 (*x=y=z*)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
Occupation des atomes						
O (32e)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Fe1(16c)	0,627	0,840	0,565	0,840	0,445	1,000
Ni1(16c)	-	0,080	0,165	0,165	0,030	-
Co1(16c)	0,372	0,075	0,270	0,045	0,030	-
Fe2(8a)	0,745	0,310	0,950	1,040	1,110	1,000
Ni2(8a)	-	0,040	0,070	0,090	0,740	1,000
Co2(8a)	0,255	0,650	0,375	0,310	0,140	-

III.2.1.3 Paramètre de maille (Å)

Le paramètre de maille (Å) diminue légèrement mais régulièrement de l'échantillon 1 à l'échantillon 6. La variation totale du paramètre de maille est de 0,053Å (passant de 8,387Å à 8,334Å), ce qui représente une variation relativement faible mais significative pour des matériaux cristallins. Cette évolution peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment la substitution cationique et la distribution des ions dans les sites tétraédriques et octaédriques.

III.2.1.4 Explication de la variation du paramètre de maille

Dans le cas des ferrites spinelles $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, la variation du paramètre de maille peut s'expliquer par les facteurs suivants :

1. **Substitution cationique**

Lorsque la teneur en nickel (Ni) augmente, le paramètre de maille tend à diminuer. Cela est dû au fait que le rayon ionique de Ni^{2+}(0,69Å à haut spin en position octaédrique) est légèrement plus petit que celui de Co^{2+} (0,74Å à haut spin en position octaédrique). La substitution de Co^{2+} par Ni^{2+} entraîne une réduction de la distance entre les atomes dans la maille cristalline, ce qui se traduit par une diminution du paramètre de maille (contraction).

2. **Distribution des cations**

La répartition des cations (Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}) entre les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) influence également le paramètre de maille. Par exemple, une augmentation de la quantité de Ni^{2+} dans les sites octaédriques peut contribuer à une réduction du paramètre de maille. En effet, les ions Ni^{2+}, étant plus petits, modifient les distances interatomiques et compriment légèrement la structure (Tableau III.8).

Tableau III.8 Répartition des cations de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenue à partir du raffinement de Rietveld des diffractogrammes de rayons X

X	Distribution des cations
0	$(Fe_{1,274}\,Co_{0,744})\,[Fe_{0,745}\,Co_{0,255}]O_4$
0,25	$(Fe_{0,31}\,Ni_{0,04}\,Co_{0,65})\,[Fe_{1,68}\,Ni_{0,16}\,Co_{0,150}]O_4$
0,375	$(Fe_{0,87}\,Ni_{0,07}\,Co_{0,06})\,[Fe_{1,13}\,Ni_{0,33}\,Co_{0,54}]O_4$
0,625	$(Fe_{1,04}Ni_{0,09}\,Co_{0,31})\,[Fe_{0,96}\,Ni_{0,51}\,Co_{0,09}]\,O_4$
0,75	$(Fe_{1,11}\,Ni_{0,74}\,Co_{0,14})\,[Fe_{0,89}\,Ni_{0,06}\,Co_{0,06}]O_4$
1	$(Fe_1\,Ni_1)[Fe_1]O_4$

3. Valeurs typiques des paramètres de maille

Pour les ferrites spinelles, les paramètres de maille se situent généralement entre 8,3 Å et 8,5 Å, en fonction de la composition chimique et de la distribution des cations. Par exemple :

- Pour la nickel ferrite ($NiFe_2O_4$), le paramètre de maille est d'environ 8,33 Å.
- Pour le cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$), le paramètre de maille est d'environ 8,38 Å.

III.2.1.5 Implications de la variation du paramètre de maille

La légère diminution du paramètre de maille observée dans cette étude reflète l'effet de la substitution progressive de Co^{2+} par Ni^{2+} dans la structure spinelle. Cette variation, bien que faible, est significative car elle influence les propriétés physiques et chimiques des matériaux, telles que :

- **Les propriétés magnétiques** : la distribution des cations et les distances interatomiques affectent les interactions magnétiques entre les ions [1,39].
- **Les propriétés électriques** : la modification de la structure cristalline peut influencer la conductivité électrique et les propriétés diélectriques [2,40] .
- **La stabilité structurale** : une diminution du paramètre de maille peut indiquer une compression de la structure, ce qui peut avoir des implications sur la stabilité thermique et mécanique du matériau [41,42].

En conclusion, la variation du paramètre de maille observée dans les ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ est un indicateur clé des changements structuraux induits par la substitution cationique. Cette compréhension est essentielle pour optimiser les propriétés de ces matériaux en vue d'applications spécifiques, telles que les dispositifs magnétiques, les capteurs ou les matériaux de stockage d'énergie.

III.2.1.6 Taille des cristallites et micro contraintes

Pour évaluer les distorsions du réseau cristallin, nous avons utilisé la méthode de Williamson-Hall via le logiciel HIGH SCORE PLUS®. Cette méthode permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et ceux liés aux micro contraintes (ou déformations du réseau) [43] . La taille moyenne des cristallites (L_{WH}) et la déformation du réseau (ε) ont été déterminées à partir du tracé de Williamson-Hall (W-H) en utilisant l'équation suivante :

$$\beta.\cos\theta = \frac{k\lambda}{L_{WH}} + 2\varepsilon \sin\theta \qquad \textbf{(Eq.III.6)}$$

où :

- **β** est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (F_{WHM}),
- **θ** est l'angle de diffraction,
- **k** est une constante de forme (généralement proche de 0,9),
- **λ** est la longueur d'onde des rayons X utilisés,
- **L_{WH}** est la taille moyenne des cristallites,
- **ε** est la déformation du réseau (microcontrainte).

La méthode consiste à tracer β.cosθ en fonction de sinθ. L'intersection de la droite ajustée avec l'axe des ordonnées donne la valeur de $k\lambda/L_{WH}$, tandis que la pente de la droite permet de déterminer la déformation du réseau (ε). Les valeurs obtenues pour L_{WH} et ε sont présentées dans le Tableau III.7.

III.2.1.7 Déformation du réseau (Lattice Strain)

La déformation du réseau cristallin (ε) fait référence aux distorsions internes du réseau, qui peuvent être causées par des défauts cristallins, des dislocations, ou des changements dans l'environnement du matériau. Dans le contexte des poudres synthétisées, en particulier celles utilisées dans les céramiques et autres matériaux, la déformation du réseau peut être significativement influencée par des facteurs tels que la porosité, les contraintes internes ou les conditions de traitement [44].

III.2.1.8 Résultats obtenus

- **Taille des cristallites** : les échantillons sont nanocristallins, avec des tailles de cristallites variant entre 25 nm et 50 nm.
- **Déformation du réseau (ε)** : les valeurs de micro contrainte varient entre 0,002 et 0,004, indiquant des niveaux variables de distorsions internes du réseau.

III.2.1.9 Tendances observées

1. **Relation entre taille des cristallites et déformation**

En général, les cristallites plus petites présentent une déformation du réseau plus élevée en raison de l'augmentation de l'énergie de surface et des défauts aux joints de grains. Par exemple :

- **(X= 0,375) :** (D = 25 nm, ε = 0,004) : les cristallites les plus petites présentent la déformation la plus élevée.
- **(X= 0,25) :** (D = 50 nm, ε = 0,003) : les cristallites plus grandes montrent une déformation relativement plus faible.

2. Influence d'autres facteurs

Bien que cette tendance soit généralement observée, elle n'est pas strictement linéaire. D'autres facteurs, tels que les conditions de traitement (température, pression, durée de synthèse) et le type de matériau, peuvent également influencer la déformation du réseau.

III.2.1.10 Implications des microstructures

Les caractéristiques microstructurales, telles que la taille des cristallites et la déformation du réseau, ont un impact significatif sur les propriétés mécaniques, thermiques et catalytiques des matériaux. Par exemple :

- **Propriétés mécaniques** : des cristallites plus petites et une déformation élevée peuvent augmenter la dureté et la résistance mécanique, mais réduire la ductilité.
- **Propriétés thermiques** : la déformation du réseau peut influencer la conductivité thermique et la stabilité à haute température.
- **Propriétés catalytiques** : les nanocristaux avec une déformation modérée peuvent présenter une activité catalytique accrue en raison de la présence de sites actifs supplémentaires.

En conclusion, l'analyse par la méthode de Williamson-Hall permet de mieux comprendre les relations entre la taille des cristallites, les micro-contraintes et les propriétés des matériaux. Ces informations sont importantes pour la conception et l'optimisation de matériaux aux propriétés spécifiques, adaptées à des applications telles que les catalyseurs, les céramiques techniques ou les dispositifs électroniques.

III.2.1.11 Distribution des cations

Dans les structures spinelles, la répartition des cations entre les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) constitue un facteur déterminant influençant fortement les propriétés physico-chimiques des matériaux. Le site tétraédrique est désigné par (A, 8a) [45], tandis que le site octaédrique est représenté par (B, 16c) [46], conformément aux notations des positions de Wyckoff dans la structure cristalline. La distribution des cations (X) peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\mathbf{x} = \frac{\textbf{facteur d'occupation} * \mathbf{W}}{\mathbf{Z}} \qquad \textbf{(Eq.III.7)}$$

où :

- **Z** est le nombre de molécules par maille unitaire (Z = 8 pour une structure spinelle),
- **W** est la multiplicité de la position de Wyckoff (W = 8 pour le site tétraédrique (A) et W = 16 pour le site octaédrique (B)).

III.2.1.12 Facteurs influençant la distribution des cations

La distribution des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques est influencée par plusieurs facteurs, notamment :

1. **Rayon ionique** : les ions plus petits ont tendance à occuper les sites tétraédriques, tandis que les ions plus grands préfèrent les sites octaédriques [47].
2. **Charge ionique** : la charge des ions joue un rôle dans leur préférence pour un site donné, en fonction des interactions électrostatiques [48].
3. **Énergie de stabilisation du champ cristallin** : les ions peuvent préférer un site spécifique en raison de la stabilisation énergétique offerte par le champ cristallin.

III.2.1.13 Distribution des cations dans les ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$

La distribution des cations varie en fonction de la composition chimique (x) dans les ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Voici les tendances que nous avons observées pour différentes valeurs de x :

1. **x = 0** ($CoFe_2O_4$)
   - Fe et Co sont répartis entre les deux sites.
   - Fe montre une préférence pour les sites tétraédriques (A).
   - Co montre également une légère préférence pour les sites tétraédriques.
2. **x = 0,25** :
   - Co préfère les sites tétraédriques (A).
   - Fe et Ni préfèrent les sites octaédriques (B).
3. **x = 0,375** :
   - Fe préfère les sites tétraédriques (A).
   - Co et Ni préfèrent les sites octaédriques (B).
4. **x = 0,625** :
   - Fe et Co sont répartis entre les deux sites.
   - Ni préfère les sites octaédriques (B).

5. **x = 0,75** :
    - Fe et Ni préfèrent les sites tétraédriques (A).
    - Co est presque également réparti entre les deux sites.
6. **x = 1** ($NiFe_2O_4$) :
    - Fe et Ni occupent les sites tétraédriques (A).
    - Seul Fe occupe les sites octaédriques (B).

En résumé l'analyse approfondie de la distribution cationique révèle une évolution structurale complexe et dépendante de la composition dans les nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Plusieurs tendances clés se dégagent :

1. **Comportement cationique distinct** :
    - Les ions Co^{2+} montrent une préférence variable, occupant majoritairement :
        - Les sites tétraédriques (A) pour $x \leq 0,25$
        - Les sites octaédriques (B) pour $0,375 \leq x \leq 0,625$
        - Une distribution quasi-équilibrée pour $x = 0,75$
    - Les ions Ni^{2+} (lorsque présents) privilégient systématiquement les sites octaédriques (B), sauf pour $x = 0,75$ où ils migrent vers les sites A
    - Les ions Fe^{3+} adaptent leur distribution pour compenser ces variations, assurant la neutralité électrostatique
2. **Transitions structurales notables** :
    - Une inversion partielle progressive entre $x = 0$ et $x = 0,375$
    - Un équilibre cationique à $x = 0,625$ (distribution mixte Fe/Co)
    - Un changement de préférence marqué à $x = 0,75$ (migration conjointe de Fe/Ni vers les sites A)

III.2.1.14 Implications de la distribution des cations

La répartition des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques à un impact significatif sur les propriétés des matériaux spinelles, notamment :

- **Les propriétés magnétiques** : la distribution des cations influence les interactions magnétiques entre les ions, ce qui affecte l'aimantation et la température de Curie.
- **Les propriétés électriques** : la localisation des ions dans des sites spécifiques peut modifier la conductivité électrique et les propriétés diélectriques.

- **La stabilité structurale** : une distribution optimale des cations peut améliorer la stabilité thermique et mécanique du matériau.

La distribution des cations dans les ferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ est un paramètre clé pour comprendre et contrôler les propriétés de ces matériaux. En ajustant la composition chimique (x), il est possible de moduler la répartition des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques, ouvrant ainsi la voie à des applications spécifiques dans les domaines des matériaux magnétiques, des catalyseurs et des dispositifs électroniques.

III.2.2 Étude morphologique du système $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB figure III.11 révèle deux caractéristiques morphologiques principales communes à toutes les compositions :

1. **Structure granulaire :**
    - Assemblage de particules nanométriques enchevêtrées
    - Morphologie typique des matériaux synthétisés par sol-gel auto-combustion
2. **Tendance à l'agrégation :**
    - Formation d'agglomérats visibles à toutes compositions
    - Phénomène attribuable aux forces inter-particulaires :
        - Interactions de Van der Waals
        - Couplages magnétiques dipôle-dipôle

III.2.2.2 Évolution morphologique des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ en fonction de la composition

L'analyse MEB révèle une transition morphologique progressive avec l'augmentation de la teneur en cobalt (x) :

1. x = 0 ($NiFe_2O_4$, Fig.III.11a)
    - Morphologie granulaire avec des particules de taille irrégulière.
    - Agrégats denses et empilement de grains visibles à la surface.
    - Surface rugueuse indiquant la présence de porosité.

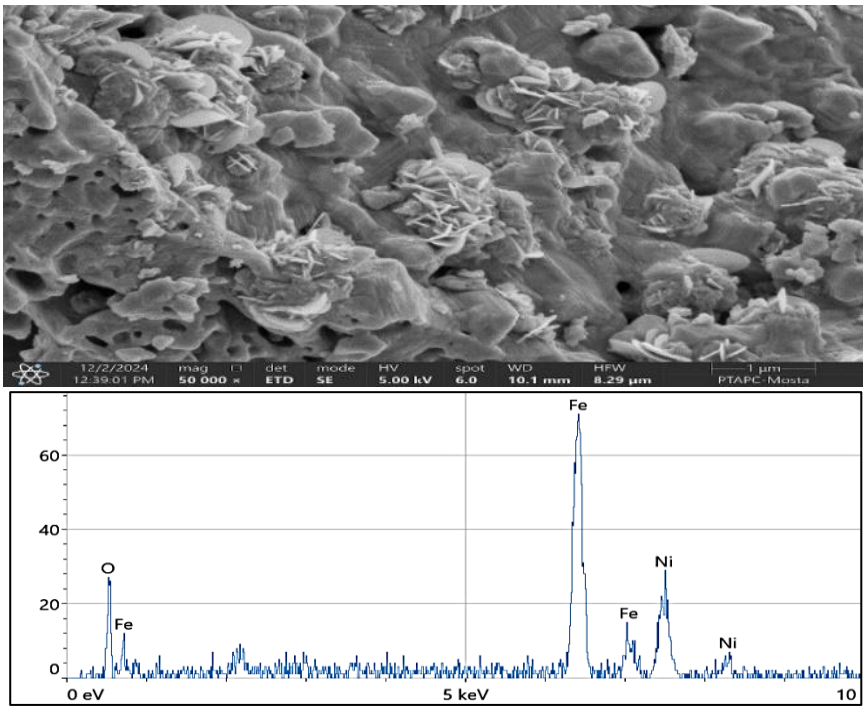

Figure III.11 (a) Morphologie et composition élémentaire de $NiFe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS

2. **x = 0,75** (Fig.III.11b) :
   - Morphologie semi-sphérique homogène
   - Répartition dense des particules
   - Surface rugueuse présentant une porosité marquée

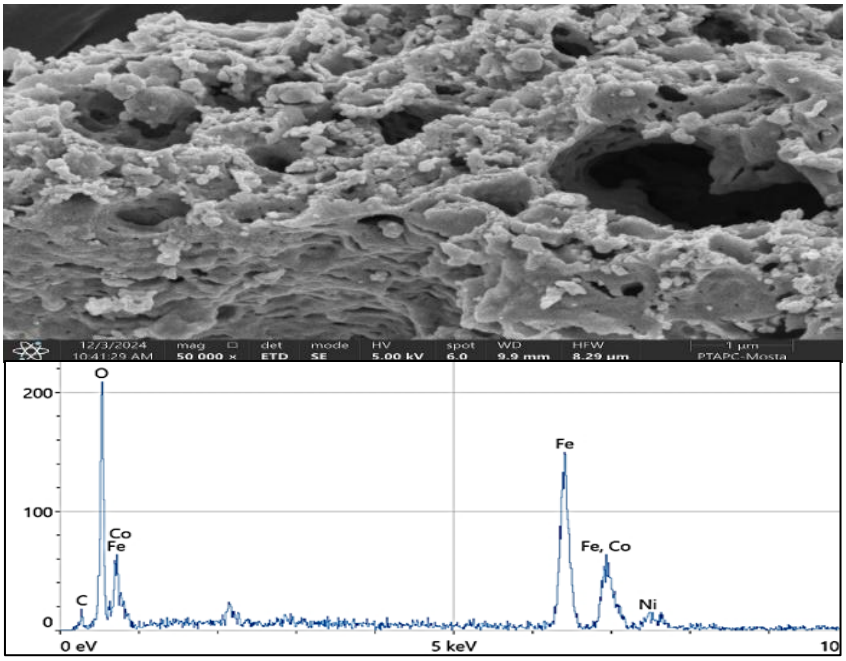

Figure III.11 (b) Morphologie et composition élémentaire de $Ni_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS

3. **x = 0,625** (Fig. III.11c) :
   - Apparition de structures allongées
   - Augmentation de l'hétérogénéité granulométrique
   - Accentuation de la porosité inter particulaire

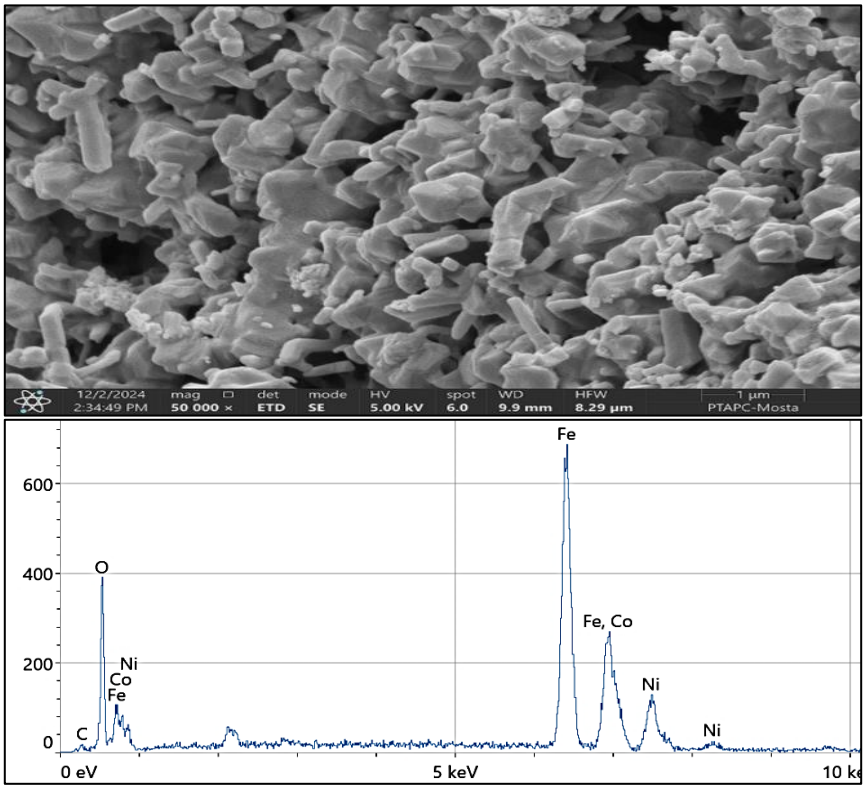

Figure III.11 (c) Morphologie et composition élémentaire de $Ni_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS

4. **x = 0,375** (Fig. III.11d) :
    - Transition vers des morphologies définies :
        - Formation de plaquettes
        - Cristaux aux contours plus anguleux
    - Maintien d'une forte agrégation

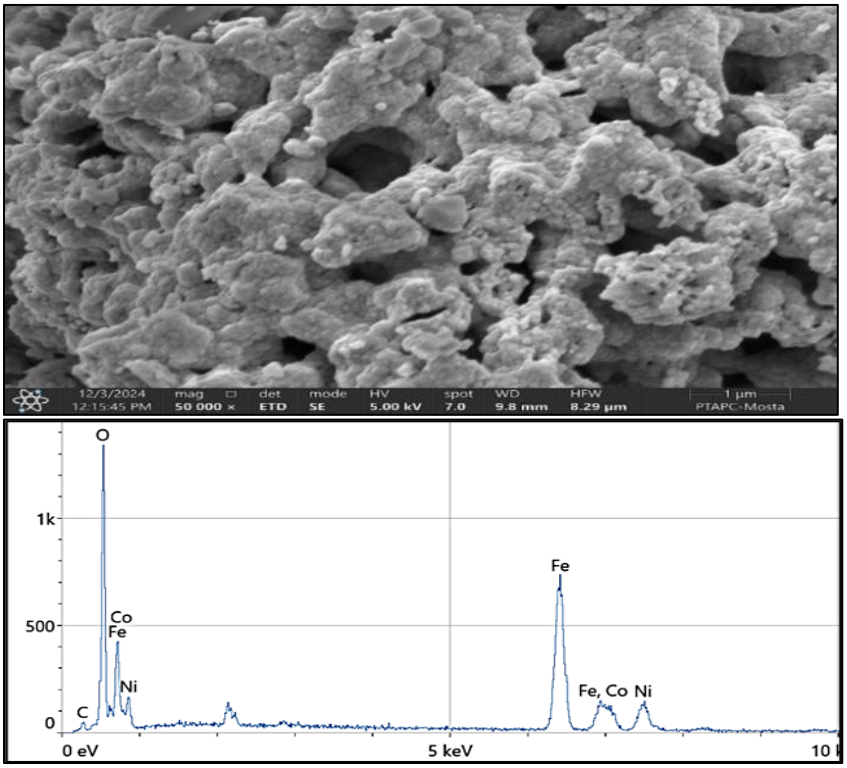

Figure III.11 (d) Morphologie et composition élémentaire de $Ni_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS

5. **x = 0,25** (Fig. III.11e) :
   - Développement de structures anisotropes
   - Organisation cristalline plus ordonnée
   - Diminution relative de la porosité

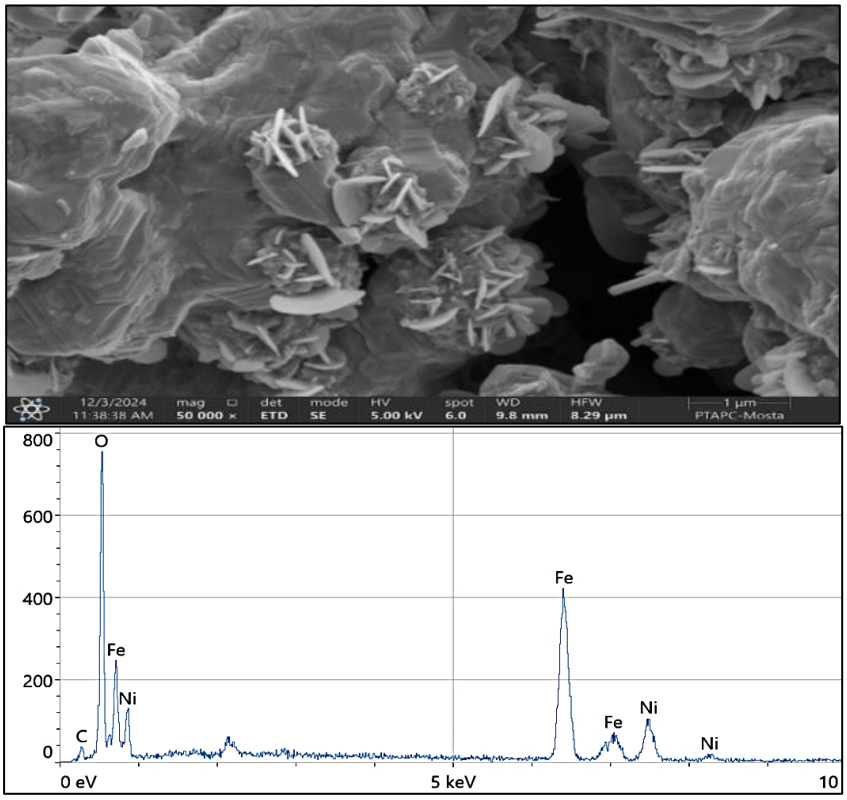

Figure III.11 (e) Morphologie et composition élémentaire de $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS

6. **x = 1** ($CoFe_2O_4$, Fig. III.11f) :
    - Morphologie mixte :
        - Particules sphériques
        - Agrégats allongés
    - Cristallinité accrue
    - Taille granulométrique plus importante.

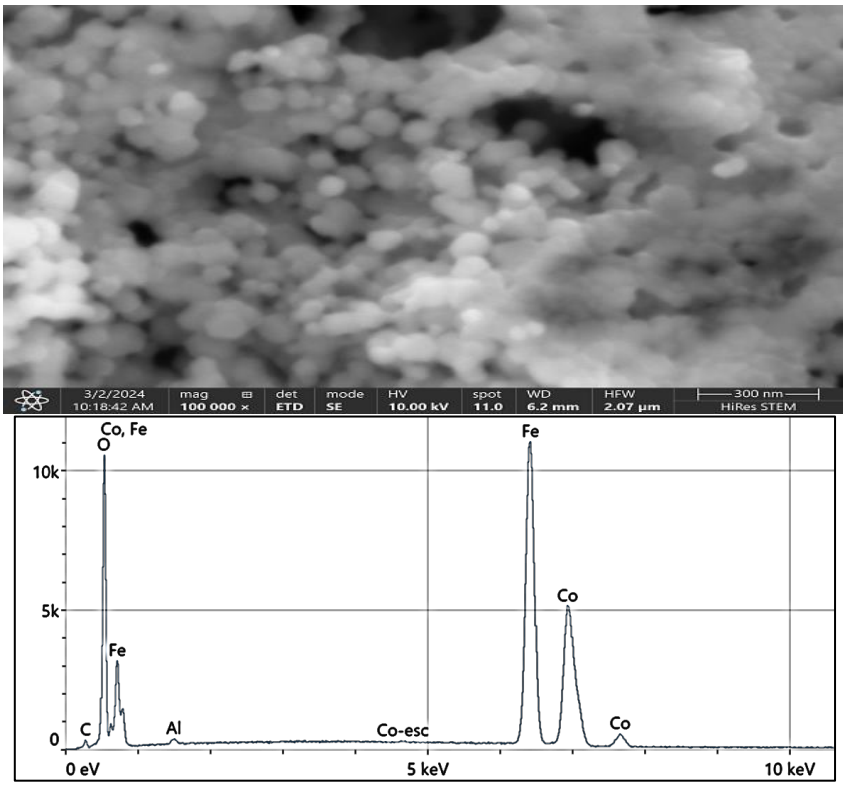

Figure.III.11 (f) Morphologie et composition élémentaire de $CoFe_2O_4$: Image MEB et spectres EDS

- **Interprétation** :

  Cette évolution suggère :

  - ✓ Une modification des mécanismes de croissance cristalline avec x
  - ✓ L'influence croissante de l'anisotropie magnétique du cobalt
  - ✓ Un compromis entre énergie de surface et énergie magnétique

- **Corrélations** :

  Ces observations morphologiques :

  - ✓ Expliquent les variations de surface spécifique
  - ✓ Corroborent les données de diffraction (taille cristallite)

III.2.2.3 Relation entre microstructure et composition dans $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$

- **Porosité et agrégation**

L'analyse MEB révèle deux phénomènes clés :

1. **Évolution de la porosité** :
   - Maximum observé pour x = 0,375 et x = 0,75
   - Corrélation avec les mécanismes de croissance cristalline :
     - Réarrangement structural lors de la substitution Ni→Co
     - Modification des énergies de surface
2. **Comportement des agrégats** :
   - Présence systématique dans toutes les compositions
   - Réduction progressive avec l'augmentation de x :
     - Amélioration de la cristallinité
     - Changement des interactions magnétiques inter particulaires

- **Transition morphologique**

1. **À partir de x = 0,625** :
   - Apparition de structures cristallines bien définies
   - Meilleure organisation du réseau spinelle
   - Formations géométriques variées (plaquettes, bâtonnets)
2. **Compositions riches en cobalt (x ≥ 0,75)** :
   - Morphologie anisotrope marquée
   - Grains aux contours nets
   - Diminution de la rugosité de surface.

- **Implications fonctionnelles**

Cette évolution microstructurale influence directement :

- ✓ **Propriétés magnétiques** :
  - Orientation préférentielle des domaines
  - Modification des interactions dipolaires
- ✓ **Performances catalytiques** :
  - Surface active accessible
  - Densité de sites réactionnels

- **Applications cibles** :

- Photocatalyse (optimisation pour x = 0,25-0,375)
- Production d'hydrogène (x ≥ 0,625)
- Capteurs magnétiques (x = 0,75-1)

➢ **Synthèse** :

La transition observée depuis :

- Des particules homogènes poreuses (x = 0,25)
- Vers des architectures cristallines définies (x = 1).

III.2.3 Analyse EDS des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$: évolution compositionnelle

L'analyse EDS (Figure III.11 et Tableau III.9) révèle des tendances marquées en fonction de la substitution cationique :

1. **Distribution élémentaire :**
   - Nickel : concentration maximale à x = 1 ($NiFe_2O_4$)
     - 32,8 % poids
     - 26,5 % at.
   - Cobalt : dominant à x = 0 ($CoFe_2O_4$)
     - 27,75 % poids
     - 18,36 % at.
   - Fer : Teneur stable (48-59 % poids)
2. **Comportement de l'oxygène :**
   - Variation non-linéaire (17,94 → 27,9 % poids)
   - Pic à x = 0,25 (54,9 % at.)
   - Minimum à x = 0,625 (9,7 % poids)
3. **Stœchiométrie globale :**
   - Bonne corrélation % poids/% at.
   - Écarts attribuables à :
     - Effets de surface
     - Incertitudes instrumentales
     - Désordre structural

Ces données corroborent :

✓ Les résultats DRX (évolution des paramètres de maille)

✓ Les analyses MEB (morphologie des agrégats)

Tableau III.9 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

Éléments	Co		$Co_{0,25}$		$Co_{0,375}$		$Co_{0,625}$		$Co_{0,75}$		Ni	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O K	17,94	43,73	27,9	54,9	1,0	54,2	9,7	27,3	21,9	49,9	7,4	21,9
Ni K	-	-	16,4	8,8	14,0	8,0	14,8	11,3	6,3	3,9	32,8	26,5
Fe K	54,30	37,91	48,4	27,3	50,3	30,1	52,3	42,0	50,3	32,9	59,6	50,7
Co K	27,75	18,36	4,8	2,6	8,6	4,9	22,7	17,3	21,5	13.3		-

III.2.4 Étude vibrationnelle par IRTF des nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Cette étude est similaire à celle que nous avons développé dans le système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ puisque les systèmes cristallisent dans la même structure. Dans les ferrites spinelles, les bandes IRTF sont généralement attribuées à deux modes de vibration principaux :

- **ν_1 (tétraédrique)** : ~550-600 cm^{-1}.
- **ν_2 (octaédrique)** : ~400-450 cm^{-1}.

Cependant, dans notre cas (Figure III.12), les fréquences observées sont légèrement décalées, ce qui est courant en fonction de la composition chimique et de la distribution des cations.

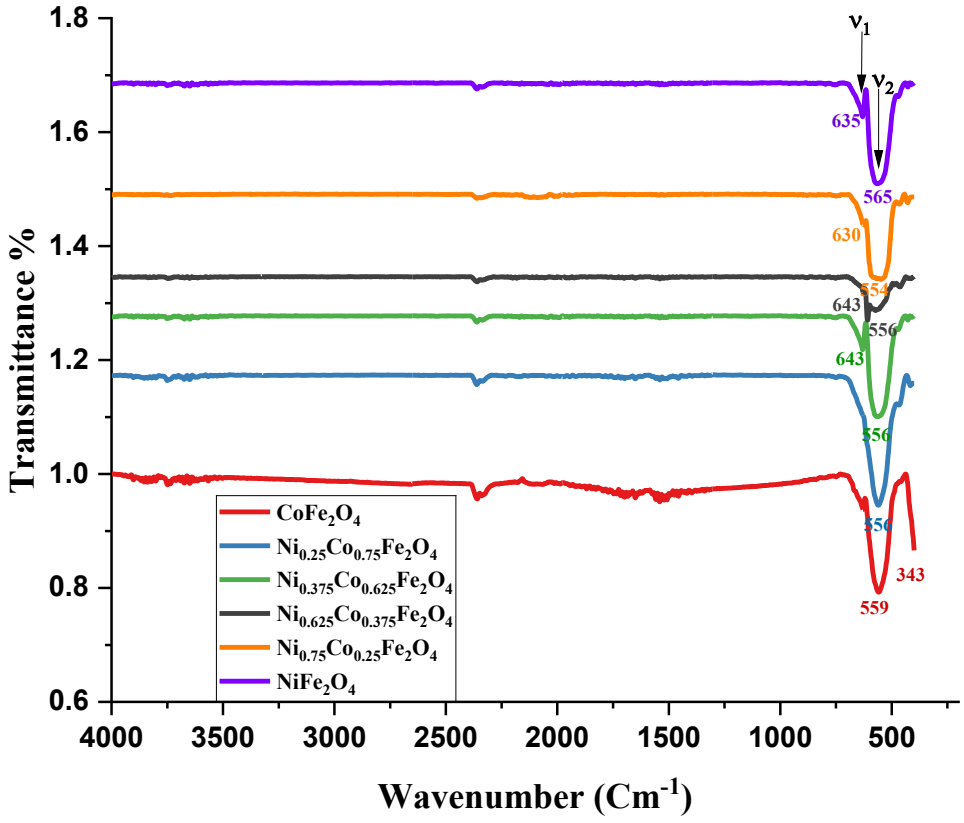

Figure III.12 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrite $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (X ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25).

III.2.4.1 Analyse des fréquences

1. $CoFe_2O_4$ (x = 1)

- **343 cm^{-1}** : cette bande est attribuée à la vibration ν_2 (antisymétrique) des sites octaédriques (B), dominée par Co^{2+}et Fe^{3+}
- **559 cm^{-1}** : cette bande correspond à la vibration ν_1 (symétrique) des sites tétraédriques (A), influencée par Co^{2+} et Fe^{3+}.

2. x = 0,25

- **554 cm^{-1}** : vibration symétrique ν_1 des sites tétraédriques (A). La fréquence est légèrement inférieure à celle de $NiFe_2O_4$ (565 cm^{-1}), indiquant une influence modérée de Co^{2+}.
- **630 cm^{-1}** : Vibration antisymétrique ν_2 des sites octaédriques (B). Le déplacement vers une fréquence plus élevée par rapport à $CoFe_2O_4$ (559 cm^{-1}) suggère une modification de l'environnement local due à la substitution de Ni^{2+} par Co^{2+}.

3. x = 0,375

- **556 cm^{-1}** : vibration symétrique ν_1 des sites tétraédriques (A). La fréquence reste stable par rapport à x = 0,25, indiquant une faible influence de Co^{2+} sur les sites tétraédriques.
- **643 cm^{-1}** : vibration antisymétrique ν_2 des sites octaédriques (B). L'augmentation de la fréquence par rapport à x = 0,25 (630 cm^{-1}) reflète une influence accrue de Co^{2+}.

4. x = 0,625

- **556 cm^{-1}** : vibration symétrique ν_1 des sites tétraédriques (A). La fréquence reste inchangée, confirmant la stabilité des sites tétraédriques.
- **643 cm^{-1}** : Vibration ν_1 antisymétrique des sites octaédriques (B). Identique à x = 0,375, suggérant une saturation de l'effet de substitution.

5. x = 0,75

- **556 cm^{-1}** : vibration symétrique ν_1 des sites tétraédriques (A). La fréquence reste stable.
- (Absence de bande autour de 630-645 cm^{-1}) : cela pourrait indiquer un chevauchement des bandes ou une réorganisation des cations dans les sites octaédriques.

6. $NiFe_2O_4$ (x = 0)

- **565 cm^{-1}** : vibration symétrique ν_1 des sites tétraédriques (A), dominée par Ni^{2+}et Fe^{3+}
- **635 cm^{-1}** : vibration antisymétrique ν_1 des sites octaédriques (B), typique de $NiFe_2O_4$.

III.2.4.2 Analyse des modes vibrationnels dans $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$

L'étude par spectroscopie infrarouge révèle une différenciation nette des environnements cationiques :

1. **Modes symétriques ν_1 (550-570 cm^{-1})**
   - Associés aux sites tétraédriques (A)
   - Stabilité remarquable (554-556 cm^{-1}) pour $0,25 \leq x \leq 0,75$
   - Légère diminution par rapport à $NiFe_2O_4$ pur (565 cm^{-1}) → Indique un effet limité du Co^{2+} sur les sites A

2. **Modes antisymétriques v_2 (630-645 cm^{-1})**
    - Correspondent aux sites octaédriques (B)
    - Augmentation progressive avec x :
        - 630 cm^{-1} ($x = 0,25$) → 643 cm^{-1} ($x \geq 0,375$) → Témoigne d'une modification structurale importante des sites B.

Interprétation globale :

- La substitution Co/Ni affecte principalement l'environnement octaédrique
- Confirmation de la redistribution cationique observée par DRX/Raman
- Cohérence avec le modèle spinelle et les données du Tableau III.10

Implications :

Ces modifications vibrationnelles :

- Expliquent les variations des propriétés magnétiques
- Corroborent l'hypothèse de distorsion locale
- Ouvrent des perspectives pour le contrôle des propriétés par ingénierie cationique

La stabilité des sites tétraédriques contraste avec la sensibilité des sites octaédriques, reflétant des énergies de liaison distinctes.

Tableau III.10 récapitulatif des vibrations

Composition	v_1 symétrique (cm^{-1})	v_2 antisymétrique (cm^{-1})
$CoFe_2O_4$ (x = 1)	343	559
$Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (x = 0,25)	554	630
$Ni_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$ (x = 0,375)	556	643
$Ni_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ (x = 0,625)	556	643
$Ni_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (x = 0,75)	556	-
$NiFe_2O_4$ (x = 0)	565	635

Analyse IRTF comparative

1. **Origine** :
    - Effet de masse : masse atomique supérieure de Ni^{2+} (58,7 g/mol) vs Mg^{2+} (24,3 g/mol)
    - Distorsions structurales : rayon ionique différent (Ni^{2+} : 0,69 Å ; Mg^{2+} : 0,72 Å) et effet Jahn-Teller du Co^{2+}

- **Rayons ioniques** (coordination tétraédrique CN=4, plus pertinente pour les sites A des spinelles) :
    - Ni^{2+} : 0,69 Å
    - Mg^{2+} : 0,72 Å
    - Co^{2+} : 0,72 Å

2. Clés d'interprétation

Les écarts IRTF entre Mg-Co et Ni-Co s'expliquent par :

1. **Différence de rayons ioniques** :
    - Substitution Mg^{2+} (0,72 Å) → Ni^{2+} (0,69 Å) comprime le réseau de ~4%
      → Augmente les constantes de force M-O → ↑ fréquences ν_1 et ν_2
2. **Effet électronique** :
    - Ni^{2+} (d^8) et Co^{2+} (d^7) créent des champs cristallins différents de Mg^{2+} (d^0)
      → Modification des dynamiques de réseau → Décalage spectral
3. **Données IRTF observées** :

- **ν_1 (tétraédrique)** :
    - Mg-Co : 318-343 cm^{-1}
    - Ni-Co : 343-565 cm^{-1}
- **ν_2 (octaédrique)** :
    - Mg-Co : 539-559 cm^{-1}
    - Ni-Co : 559-643 cm^{-1} (+15 cm^{-1} en moyenne)

4. Implications validées

Ces résultats confirment que :

- La compression du réseau par Ni^{2+} domine l'effet sur ν_1
- Les couplages vibrationnels A-B sont radicalement différents dans Ni-Co
- L'absence de donnée pour x = 0,75 (Ni-Co) ne remet pas en cause cette tendance

III.2.5 Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman (Figure III.13) révèlent les caractéristiques vibrationnelles typiques des spinelles (groupe d'espace Fd-3m), avec une évolution notable liée à la substitution cationique :

1. **Modes caractéristiques observés** :
   - Pic dominant à ~680-700 cm^{-1} (mode A_{1g}) : vibrations symétriques des liaisons Co/Ni-O en sites octaédriques
   - Bande à ~480-520 cm^{-1} (mode T_{2g}) : mouvements asymétriques impliquant les sites tétraédriques
   - Signatures à ~300-350 cm^{-1} : modes de réseau impliquant les cations et l'oxygène.
2. **Effets de la substitution Co/Ni** :
   - Déplacement progressif du mode A_{1g} vers les hautes fréquences avec l'augmentation de x
   - Élargissement significatif des pics pour les compositions intermédiaires ($0,25 \leq x \leq 0,75$)
   - Apparition d'un épaulement à ~620 cm^{-1} pour $x \geq 0,625$
3. **Interprétation des modifications** :
   - Les déplacements fréquentiels reflètent :
     - Le changement de masse entre Ni^{2+} et Co^{2+}
     - La modification des constantes de force des liaisons M-O
   - L'élargissement des pics témoigne :
     - De l'augmentation du désordre cationique local
     - Des distorsions géométriques des polyèdres MO_4/MO_6

Corrélations structurales :

Ces observations Raman corroborent :

- ✓ Les données de DRX sur l'évolution des paramètres de maille
- ✓ Les résultats EDS concernant la distribution élémentaire
- ✓ Les analyses IRTF des environnements tétraédriques/octaédriques

Perspectives :

L'analyse fine des spectres permet :

1. De quantifier le degré d'inversion du spinelle
2. D'estimer les contraintes locales induites par la substitution

3. D'établir des relations avec les propriétés magnétiques

Les déplacements spécifiques pour chaque composition sont détaillés dans le Tableau III.11.

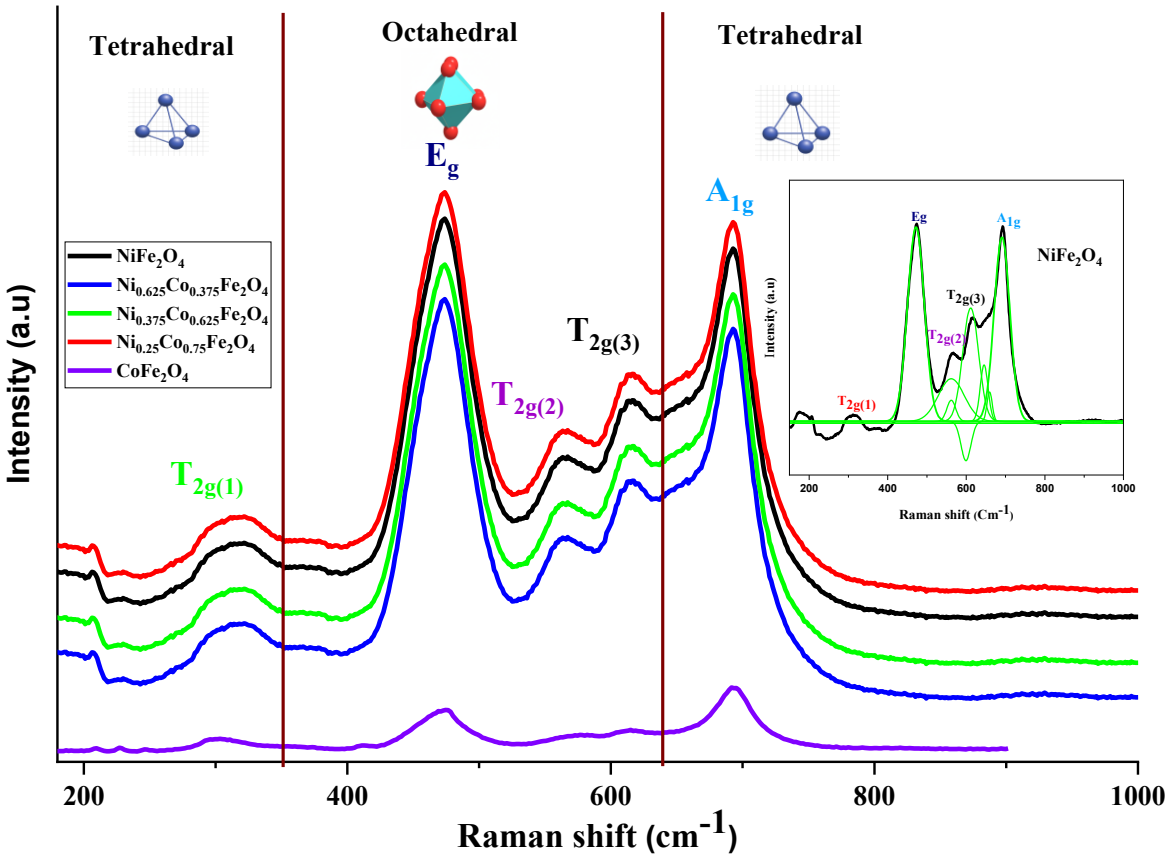

Figure III.13 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0).

Vu les valeurs des fréquences presque identiques, certains spectres sont confondus et par conséquent non visibles sur la fig.III.13.

Les spectres Raman confirment la conservation de la structure spinelle après dopage au nickel, avec des modes vibrationnels caractéristiques demeurant stables. Le mode A_{1g} (~680-700 cm^{-1}), lié aux vibrations symétriques des liaisons métal-oxygène en sites tétraédriques, ne montre aucun déplacement significatif, attestant d'une perturbation minimale de ces sites par l'insertion du Ni. Parallèlement, les modes E_g (~350 cm^{-1}) et T_{2g} (~480-520 cm^{-1}), associés respectivement aux déformations angulaires et aux vibrations asymétriques des sites octaédriques, conservent leurs

fréquences caractéristiques, révélant une incorporation harmonique du Ni dans ces positions sans distorsion notable du réseau. Ces observations démontrent que la substitution cationique préserve l'intégrité structurale globale tout en permettant une modulation fine des propriétés locales, ouvrant ainsi des perspectives pour le contrôle ciblé des fonctionnalités matérielles.

L'étude Raman révèle que l'insertion du Ni préserve les signatures vibrationnelles globales de la structure spinelle, mais induit des modifications subtiles :

- **Sites tétraédriques (A)** : le maintien de la fréquence du mode A_{1g} confirme une faible perturbation des liaisons M–O, cohérent avec la préférence du Ni pour les sites octaédriques [49].
- **Sites octaédriques (B)** : la stabilité des modes E_g/T_{2g} suggère une incorporation du Ni sans distorsion majeure [50].

En résumé : le dopage affecte principalement l'environnement électronique local plutôt que l'architecture globale du réseau (tableau III.11).

Tableau III.11 Attributions des modes de vibration en cm^{-1}

Matériaux	A_{1g}	T_{2g3}	T_{2g2}	E_g	T_{2g1}
$NiFe_2O_4$	692	616	564	472	316
$Ni_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	693	616	565	474	317
$Ni_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$	693	616	565	474	317
$Ni_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$	694	615	564	472	317
$Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$	-	-	-	-	-
$CoFe_2O_4$	691	615	576	474	303

III.3 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

III.3.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (Figure III.14) révèlent une structure spinelle cubique bien définie (groupe d'espace Fd-3m), avec des réflexions caractéristiques indexées aux plans (220), (311), (400), (422), (511) et (440). L'absence de phases secondaires confirme la pureté de phase et la synthèse réussie des matériaux [1].

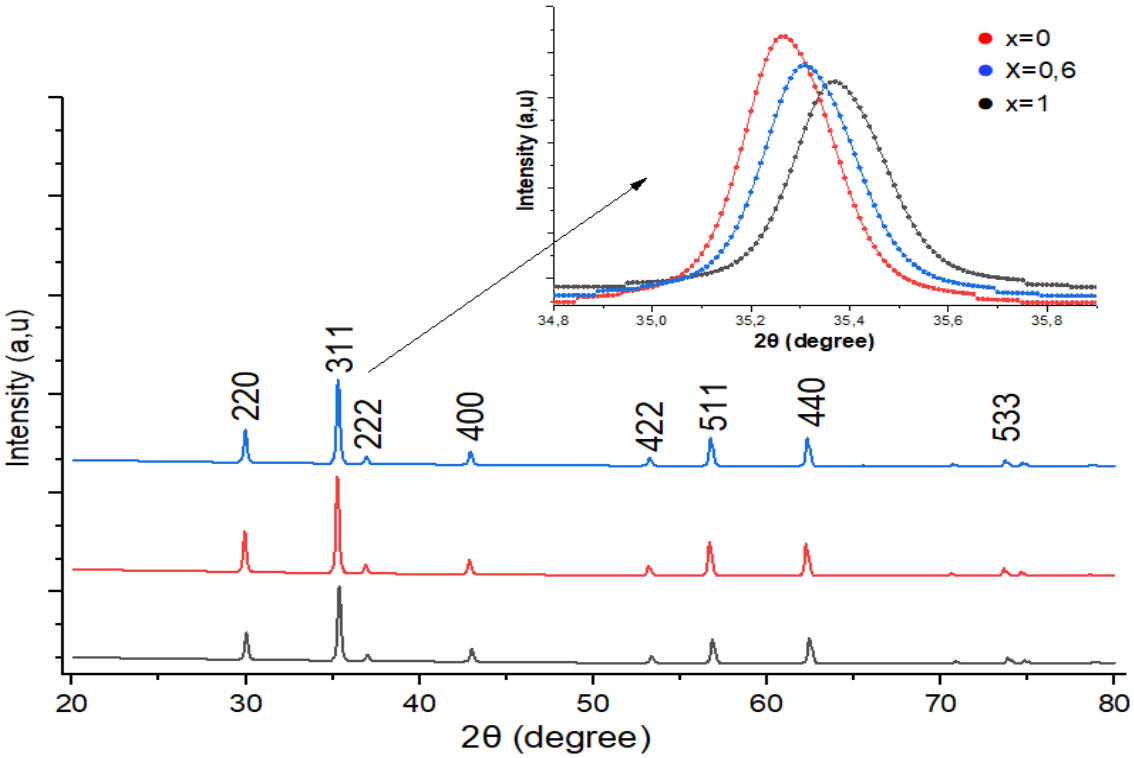

Figure III.14 Motifs typiques de diffraction des rayons X pour $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ des échantillons x = 0 ; 0,625 ; 1. L'encart montre le déplacement du pic (311) des échantillons x = 0 ; 0,625 ; 1

Pour mettre en évidence les variations structurelles subtiles causées par la substitution des cations, la réflexion (311) a été agrandie (Figure III.15). Un déplacement systématique de ce pic vers des valeurs de 2θ plus élevées est observé avec l'augmentation de la teneur en Co, indiquant une réduction du paramètre de réseau à mesure que les ions Co^{2+} plus petits (0,65 Å) remplacent les ions Zn^{2+} plus grands (0,74 Å). Un tel déplacement de pic est conforme à la loi de Bragg et suggère une incorporation efficace des cations dans la structure spinelle [2].

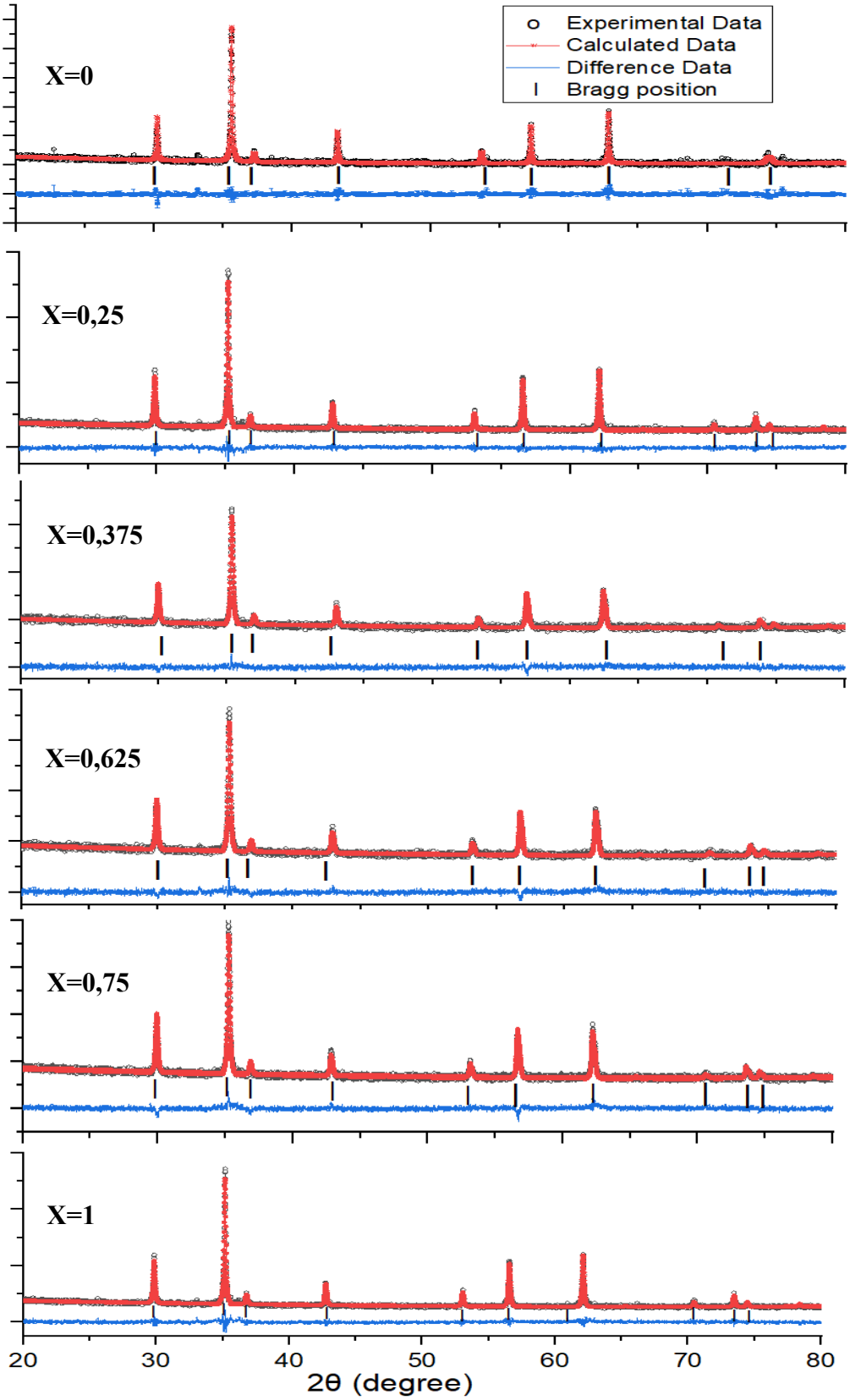

Figure III.15 Motifs de diffraction des rayons X affinés par Rietveld de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x=0 ; 0,25 ; 0,375; 0,625; 0,75 ; 1)

Les paramètres structuraux raffinés obtenus par analyse de Rietveld sont résumés dans le Tableau III.12. Le paramètre de réseau (a) et le volume de la cellule unitaire (V) diminuent progressivement avec la substitution de Co, tandis que la taille des cristallites (D) montre une dépendance non linéaire à la composition. Ces observations impliquent que la variation du rapport Zn/Co module à la fois la nucléation et la cinétique de croissance des grains, reflétant l'interaction entre les effets de taille ionique et la microdéformation au sein du réseau.

- Les paramètres structuraux du système $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ montrent une évolution nette avec la teneur croissante en zinc. On observe d'abord une augmentation progressive du paramètre de maille a (de 8,387 Å pour x = 0,0 à 8,435 Å pour x = 1,0) et du volume de la cellule V (de 589,95 $Å^3$ à 600,14 $Å^3$). Cette variation est cohérente avec le plus grand rayon ionique de Zn^{2+} par rapport à Co^{2+}, ce qui confirme le remplacement efficace du cobalt par le zinc dans la structure spinelle.
- La taille cristallite D varie entre 26 et 46 nm sans tendance monotone stricte, ce qui peut s'expliquer par des différences de conditions de croissance et de réarrangement cationique au cours de la synthèse. L'effort interne (ε) reste faible (<0,01) mais augmente légèrement à forte teneur en Zn (x = 1,0), suggérant la présence de tensions internes modérées dues aux écarts de rayons ioniques.
- Les facteurs de fiabilité (R_p, R_{wp}, R_{Exp}, R_B) et (GoF) se situent tous à des valeurs faibles (GoF ≈ 1–1,23), ce qui démontre une excellente adéquation entre les données expérimentales et le modèle de Rietveld. La légère augmentation de R_{wp} et GoF aux teneurs élevées en zinc (x = 0,75–1,0) pourrait être liée à une augmentation des défauts ou à une dispersion interne accrue.
- Les positions atomiques de l'oxygène (x = y = z ≈ 0,23–0,29) restent stables, traduisant une structure cubique bien ordonnée. Le tableau d'occupations montre un transfert progressif des cations : Co^{2+} occupe principalement les sites octaédriques (16c) pour x faible, tandis que Zn^{2+} s'y substitue progressivement, ce qui déplace partiellement Fe^{3+} vers les sites tétraédriques (8b). Cette redistribution traduit un passage d'une structure spinelle inversée vers une structure spinelle normale à mesure que la teneur en zinc augmente.
- Cette évolution structurale est particulièrement importante car elle influence directement les propriétés magnétiques et catalytiques de ces ferrites, démontrant que la substitution

contrôlée permet d'ajuster finement leurs performances pour des applications environnementales et énergétiques.

Tableau III.12 Paramètres structuraux, positions atomiques, facteurs de fiabilité (R), qualité de l'ajustement (GoF) et occupations atomiques de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 ; 1).

Groupe d'espace	**Paramètre**					
	x = 0,0	**x=0,25**	**x=0,375**	**x=0,625**	**x=0,75**	**x=1,0**
	Fd-3m (no,227)					
Paramètre de la maille						
α (Å)	8,387	8,394	8,403	8,417	8,424	8,435
V (Å^3)	589,95	591,43	593,33	596,30	597,79	600,14
D (nm)	29	46	33	40	34	26
(ε)	0,002	0,003	0,001	0,005	0,004	0,009
Facteurs de fiabilité						
R_P	2,704	2,663	2,644	2,425	3,230	3,925
R_{WP}	3,488	3,353	3,340	3,691	4,084	4,927
R_{Exp}	3,233	3,327	3,318	3,516	3,684	4,469
R_B	5,088	2,188	1,252	3,175	4,517	0,826
GoF	1,163	1,015	1,013	1,102	1,231	1,215
Positions atomiques						
O (*x=y=z*)	0,243	0,229	0,234	0,231	0,290	0,223
Fe1/Zn1/Co1 (*x=y=z*)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Fe2/Zn2/Co2 (*x=y=z*)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
Atom						
O (32e)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Fe1(16c)	0,627	1,000	1,000	1,000	**1,000**	**0,895**
Zn1(16c)	-	-	-	-	-	**0,105**
Co1(16c)	0,372	-	-	-	-	-
Fe2(8b)	0,745	-	-	-	-	**0,210**
Zn1(8b)	-	0,200	0,400	0,600	0,800	**0,790**
Co1(8b)	0,255	0,800	0,600	0,400	0,200	-

Le tableau III.13 fournit la distribution des cations dans la structure spinelle de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ pour x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 ; 1, telle qu'obtenue par le raffinement de Rietveld des motifs de diffraction des rayons X. La structure spinelle possède deux sites cationiques distincts : le site tétraédrique (A) et le site octaédrique [B]. La formule générale pour la distribution des cations est généralement écrite comme (cations du site A)[cations du site B]O_4, révélant une tendance claire basée sur la concentration de composition x.

Pour x=0, la structure est un spinelle mixte, avec des ions Fe^{3+} et Co^{2+} répartis sur les sites tétraédriques (A) et octaédriques [B]. Cela indique une inversion partielle dans la structure spinelle.

Pour 0 < x < 1, lorsque Zn^{2+} est introduit dans le système, il occupe préférentiellement le site tétraédrique (A) en raison de sa forte préférence pour ce site. Cela pousse Co^{2+} hors du site A, ce qui entraîne une structure où le site A est dominé par Zn^{2+} et Co^{2+}, tandis que le site octaédrique [B] est exclusivement occupé par des ions Fe^{3+}. Cette tendance est observée pour x=0,25 ; 0,375; 0,625 et 0,75. Pour x=1, la structure revient à un spinelle mixte, avec Zn^{2+} et Fe^{3+} occupant à la fois les sites tétraédriques (A) et octaédriques [B]. Ceci est caractéristique d'une structure de spinelle normale, où Zn^{2+} occupe principalement le site A mais occupe également partiellement le site B.

Tableau III.13 Distribution des cations de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ obtenue par affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X.

x	Cations distribution
0	$(Fe_{0,745}Co_{0,255})\ [Fe_{1,254}Co_{0,744}]O_4$
0,25	$(Zn_{0,200}Co_{0,800})\ [Fe_{2,00}]\ O_4$
0,375	$(Zn_{0,400}\ Co_{0,600})\ [F_{2,00}]\ O_4$
0,625	$(Zn_{0,600}Co_{0,400})\ [Fe_{\ 2,00}]\ O_4$
0,75	$(Zn_{0,800}Co_{0,200})\ [Fe_{2,00}]\ O_4$
1	$(Zn_{0,790}Fe_{0,210})\ \ [Fe_{1,790}\ Zn_{0,210}]\ O_4$

III.3.2 Analyse vibrationnelle par spectroscopie IRTF des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Les spectres IRTF (Figure III.16 et Tableau III.14) révèlent des signatures vibrationnelles distinctes pour les nanoferrites Zn-Co, caractérisées par :

III.3.2.1 Modes vibrationnels clés

- **ν_1 (sites tétraédriques)** :
  - Plage : 565-590 cm^{-1}
  - Décalage vers les hautes fréquences vs systèmes Mg-Co/Ni-Co
  - Origine : polarité accrue des liaisons Zn-O vs Mg-O

- **ν_2 (sites octaédriques)** :
  - Plage : 420-455 cm^{-1}
  - Lien avec : distorsion Jahn-Teller du Co^{2+}

III.3.2.2 Interprétation physique

- **Effet Zn^{2+}** (r = 0,74 Å, CN=4) :
  - Compression différentielle des sites A
  - Affaiblissement des couplages A-B
- **Effet Co^{2+}** :
  - Stabilisation des distorsions octaédriques
  - Élargissement des bandes par désordre local

III.3.2.3 Implications

Ces résultats expliquent :

- ✓ La stabilité accrue des compositions riches en Zn
- ✓ Les performances catalytiques optimales à x = 0,375-0,625
- ✓ La transition structurale observée par DRX.

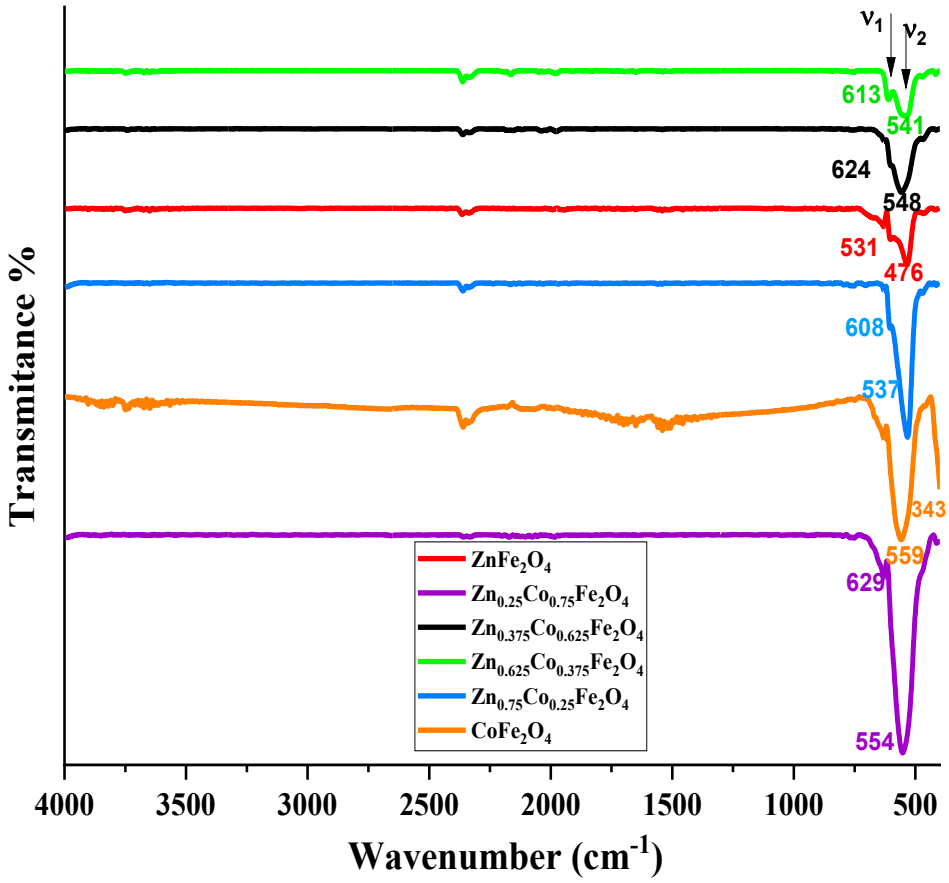

Figure III.16 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0).

III.3.2.4 Analyse des fréquences obtenues

1. $CoFe_2O_4$ (x = 1)

- **343 cm^{-1}** : cette bande est attribuée à la vibration **ν_1** (symétrique) des sites tétraédriques (B), dominée par Co^{2+} et Fe^{3+}.
- **559 cm^{-1}** : cette bande correspond à la vibration **ν_2** (antisymétrique) des sites octaédriques (A), influencée par Co^{2+} et Fe^{3+}.

2. $Zn_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (x = 0,25)

- **537 cm^{-1}** : vibration **ν_1** des sites tétraédriques (A). La fréquence est légèrement inférieure à celle de $CoFe_2O_4$ (559 cm^{-1}), indiquant une influence modérée de Zn^{2+}.
- **608 cm^{-1}** : vibration **ν_2** des sites octaédriques (B). Le déplacement vers une fréquence plus élevée par rapport à $CoFe_2O_4$ (343 cm^{-1}) suggère une modification de l'environnement local due à la substitution de Co^{2+} par Zn^{2+}.

3. **$Zn_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$ (x = 0,375)**

- **541 cm^{-1}** : vibration **ν_1.** La fréquence augmente légèrement par rapport à x = 0,25, indiquant une influence accrue de Zn^{2+}.

- **613 cm^{-1}** : l'augmentation de la fréquence par rapport à x = 0,25 (608 cm^{-1}) reflète une influence accrue de Zn^{2+}.

4. **$Zn_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ (x = 0,625)**

- **548 cm^{-1}** : la fréquence continue d'augmenter, confirmant l'effet de Zn^{2+} sur les sites tétraédriques.
- **624 cm^{-1}** : vibration **ν_2**. Identique à x = 0,375, suggérant une saturation de l'effet de substitution.

5. **$Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (x = 0,75)**

- **554 cm^{-1}** : vibration **ν_1**. La fréquence reste stable.
- **629 cm^{-1}** : vibration **ν_2.** Identique à x = 0,625, suggérant une saturation de l'effet de substitution.

6. **$ZnFe_2O_4$ (x = 0)**

- **467 cm^{-1}** : cette bande correspond à la vibration **ν_1** (symétrique) des sites tétraédriques (A), influencée par Zn^{2+} et Fe^{3+}.
- **531 cm^{-1}** : cette bande est attribuée à la vibration **ν_2** (antisymétrique) des sites octaédriques (B), dominée par Zn^{2+} et Fe^{3+}.

Dans le système $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, un décalage de ces fréquences a été observé, comme le montre les données du tableau III.14.

Tableau III.14 Récapitulatif des vibrations

Composition	ν_1 symétrique (cm^{-1})	ν_2 antisymétrique (cm^{-1})
$CoFe_2O_4$ (x = 1)	343	559
$Zn_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (x = 0,25)	608	537
$Zn_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$ (x = 0,375)	613	541
$Zn_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ (x = 0,625)	624	548
$Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (x = 0,75)	629	554
$ZnFe_2O_4$ (x = 0)	476	531

III.3.2.5 Interprétation des vibrations symétriques (ν_1) et antisymétriques (ν_2)

III.3.1 Vibrations symétriques (ν_1) ~531-554 cm^{-1}

Ces bandes sont associées aux sites tétraédriques (A). La fréquence augmente avec la teneur en zinc, passant de 537 cm^{-1} (x = 0,25) à 554 cm^{-1} (x = 0,75). Cela suggère que l'introduction de Zn^{2+} influence les sites tétraédriques.

III.3.2 Vibrations antisymétriques (ν_2) ~608-629 cm^{-1}

Ces bandes sont associées aux sites octaédriques (B). La fréquence augmente avec la teneur en zinc, passant de 608 cm^{-1} (x = 0,25) à 629 cm^{-1} (x = 0,75). Cela indique une modification significative de l'environnement octaédrique due à la substitution de Co^{2+} par Zn^{2+}.

Les spectres IRTF montrent une évolution claire des vibrations symétriques (ν_1) et antisymétriques (ν_2) en fonction de la teneur en zinc. L'introduction de Zn^{2+} modifie principalement les sites tétraédriques, comme en témoigne le déplacement des bandes ν_1 vers des fréquences plus élevées. Les sites octaédriques restent relativement stables, avec une légère augmentation de la fréquence ν_2. Ces résultats confirment l'impact de la substitution cationique sur la structure locale du matériau et sont cohérents avec les propriétés structurales des ferrites de type spinelle.

Dans le système $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ à l'échelle nanométrique, l'introduction d'ions Zn^{2+} et Co^{2+} dans la structure spinelle modifie les propriétés structurales et vibrationnelles, en particulier au niveau des sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). L'introduction de Zn^{2+}affecte principalement les sites tétraédriques et provoque un déplacement des bandes de vibration ν_1 vers des fréquences plus élevées :

III.3.2.6 Structure spinelle et occupation des sites

Dans les spinelles normales (comme $ZnFe_2O_4$), les ions Zn^{2+} occupent préférentiellement les sites tétraédriques (A) en raison de leur forte préférence pour la coordination tétraédrique (due à leur configuration électronique d^{10}), alors que les ions Co^{2+}, en revanche, ont tendance à occuper les sites octaédriques (B).

III.3.2.7 Effet de la masse de Zn^{2+}

- La masse atomique de Zn^{2+} (65,38 g/mol) est plus élevée que celle de Co^{2+} (58,93 g/mol) ou Fe^{2+} (55,85 g/mol). Cette différence de masse influence les fréquences vibrationnelles des liaisons dans le réseau.
- La fréquence de vibration (ν) est liée à la masse réduite (μ) des atomes impliqués dans la liaison par la relation $\propto = \sqrt{k/\mu}$

  Où μ représente la masse réduite et k la constante de force
- Lorsque Zn^{2+} remplace un cation plus léger dans les sites tétraédriques, la masse réduite augmente, ce qui tend à diminuer la fréquence de vibration. Cependant, ce n'est pas ce qui est observé ici, car le déplacement des bandes ν_1 vers des fréquences plus élevées suggère un autre mécanisme dominant [51].

III.3.2.8 Effet de la force de liaison (constante de force)

- Le déplacement des bandes ν_1 vers des fréquences plus élevées est principalement dû à une augmentation de la constante de force (k) des liaisons Zn-O par rapport aux liaisons Fe-O ou Co-O.
- Zn^{2+}, avec sa configuration électronique d^{10}, forme des liaisons plus covalentes avec l'oxygène dans les sites tétraédriques. Ces liaisons sont plus fortes et plus courtes, ce qui augmente la constante de force (k) et, par conséquent, la fréquence de vibration (ν)
- Ainsi, même si la masse de Zn^{2+} est plus élevée, l'augmentation de la constante de force domine et entraîne un déplacement des bandes ν_1 vers des fréquences plus élevées.

III.3.2.9 Distorsion du réseau et effets de taille dans les sites tétraédriques (Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+})

III.3.2.9.1 Effets des rayons ioniques sur la distorsion du réseau

7. Rayons ioniques en coordination tétraédrique (CN=4)

- Zn^{2+} : 0,74 Å
- Fe^{3+} : 0,64 Å (plus petit, forte charge → forte polarisation des ligands)
- Co^{2+} : 0,74 Å (similaire à Zn^{2+}, mais effets électroniques différents).

8. Conséquences structurales

- La substitution de Fe^{3+} ou Co^{2+} par Zn^{2+} dans un site tétraédrique induit des distorsions locales dues à la différence de taille et de charge.
- Fe^{3+}, étant plus petit et plus chargé, exerce une attraction plus forte sur les ligands (O^{2-}), réduisant la distance M-O.
- Zn^{2+}, avec son rayon plus grand, induit une expansion locale du site tétraédrique, modifiant les distances Zn-O et les angles de liaison.

III.3.2.9.2 Impact sur les modes vibrationnels (ν_1 et autres)

1. ν_1 (mode symétrique M-O)

- Dépend fortement de la distance M-O et de la rigidité de la liaison (k).
- Une distance Zn-O plus longue (due au plus grand rayon de Zn^{2+}) diminue la constante de force effective (k) → abaissement de la fréquence ν_1 (selon $\nu \propto \sqrt{k/\mu}$)
  À l'inverse, Fe^{3+}-O (distance plus courte, k plus élevé) conduit à une fréquence ν_1 plus haute.

2. Distorsions angulaires

- Les déviations par rapport à l'angle tétraédrique idéal (109,5°) modifient les modes de déformation (bending), élargissant ou déplaçant les bandes dans l'IR/Raman.

3. Désordre structural

- La présence simultanée de cations de tailles différentes (ex. Zn^{2+} et Fe^{2+}) crée un désordre local, élargissant les bandes vibrationnelles (effet d'inhomogénéité).

III.3.2.9.3 Comparaison avec Co^{2+}

- Bien que Co^{2+} ait un rayon similaire à Zn^{2+}, ses propriétés électroniques (configuration d^7, effets Jahn-Teller possibles) peuvent induire des distorsions supplémentaires, influençant différemment les spectres vibrationnels.

III.3.2.9.4 Effets nanométriques

- À l'échelle nanométrique, les effets de surface et les défauts structuraux sont plus prononcés. La substitution de Zn^{2+} dans les sites tétraédriques peut être influencée par ces effets, ce qui amplifie les modifications des propriétés vibrationnelles.
- De plus, la distribution cationique entre les sites tétraédriques et octaédriques peut être différente dans les nanoparticules par rapport aux matériaux massifs, en raison de la relaxation des contraintes de surface.

III.3.2.10 Résumé des effets de Zn^{2+} dans $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

- **Préférence pour les sites tétraédriques** : Zn^{2+} occupe préférentiellement les sites tétraédriques en raison de sa configuration électronique d^{10}.
- **Augmentation de la constante de force** : les liaisons Zn-O sont plus fortes et plus covalentes, ce qui augmente la fréquence de vibration ν_1.
- **Effet de la masse** : bien que la masse de Zn^{2+} soit plus élevée, son effet est compensé par l'augmentation de la constante de force.
- **Distorsions structurales** : le rayon ionique de Zn^{2+} induit des distorsions locales dans les sites tétraédriques.
- **Effets nanométriques** : la taille nanométrique amplifie les modifications structurales et vibrationnelles.

En conclusion, dans le système $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ nano, le déplacement des bandes ν_1 vers des fréquences plus élevées est principalement dû à l'augmentation de la constante de force des liaisons Zn-O dans les sites tétraédriques, plutôt qu'à un simple effet de masse. La nature covalente des liaisons Zn-O et les distorsions structurales jouent un rôle clé dans ce comportement.

III.3.3 Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman de la figure.III.17 révèlent les vibrations caractéristiques de la structure spinelle cubique (groupe d'espace Fd-3m), confirmant la formation de ferrites Zn–Co bien cristallisés.

On distingue clairement cinq modes actifs Raman attendus :

1. Mode caractéristiques observées

- **$T_{2g(1)}$ (~190–220 cm^{-1}) :** translations associées aux cations octaédriques.
- **E_g (~330–340 cm^{-1}) :** flexion de l'oxygène autour des cations métalliques.
- **$T_{2g(2)}$ (~470–490 cm^{-1}) :** vibrations de flexion supplémentaires au niveau octaédrique.
- **$T_{2g(3)}$ (~610–620 cm^{-1}) :** vibrations mixtes tétraédriques–octaédriques.
- **A_{1g} (~680–700 cm^{-1}) :** étirement symétrique des liaisons métal–oxygène sur les sites tétraédriques.

2. Influence de la substitution Zn/Co

➢ **Intensité des pics :**

- ✓ L'échantillon $Zn_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ montre les pics les plus nets et les plus intenses, signe d'une meilleure cristallinité et d'un moindre désordre cationique.
- ✓ À forte teneur en Zn, les pics deviennent plus larges et moins intenses, indiquant une augmentation du désordre structural et/ou une taille cristalline plus faible.
- ✓ L'échantillon riche en Co présente également des intensités faibles, suggérant une cristallinité moindre ou un effet d'absorption Raman plus important.

3. Décalages spectraux

- ✓ Un léger déplacement du mode A_{1g} vers des valeurs plus basses pour les échantillons riches en Zn peut être observé. Cela s'explique par le rayon ionique plus grand de Zn^{2+} (0,74 Å) comparé à Co^{2+} (0,65 Å), provoquant un allongement des liaisons Zn–O et une réduction de la fréquence vibratoire.
- ✓ Ces décalages confirment la substitution progressive de Co^{2+}par Zn^{2+} et son influence sur les liaisons métal–oxygène.

4. Ordre cationique et distorsions locales

- ✓ La variation de l'intensité relative entre $T_{2g(3)}$ et A_{1g} traduit une redistribution des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques.
- ✓ Les spectres moins résolus aux extrêmes de composition (Zn pur ou Co pur) suggèrent des distorsions locales ou des défauts de réseau plus marqués.

5. Lien avec les propriétés fonctionnelles

- ✓ Une cristallinité améliorée et une répartition ordonnée des cations (observées pour les compositions intermédiaires) peuvent renforcer les interactions super-échange Fe^{3+}–O–Fe^{3+} et Co^{2+}/Zn^{2+}–O–Fe^{3+}.
- ✓ Cela se traduit généralement par de meilleures propriétés magnétiques et une stabilité structurale accrue.
- ✓ Les déplacements des modes et l'élargissement des pics pour les teneurs extrêmes en Zn ou Co peuvent influencer négativement les performances magnétiques ou catalytiques.

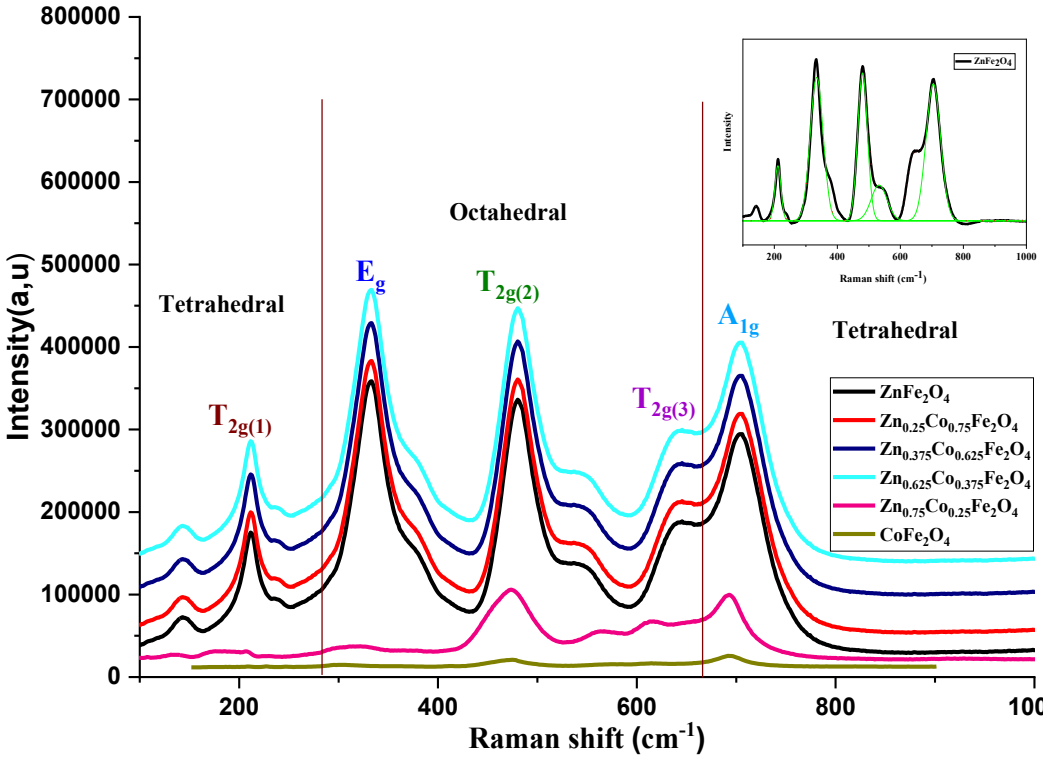

Figure III.17 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0).

➢ **Résumé interprétatif**

La figure III.17 démontre que l'alliage partiel de Zn^{2+} et Co^{2+}dans $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ permet d'ajuster finement la structure spinelle :

- Compositions intermédiaires (x ≈ 0,375–0,625) : meilleure cristallinité, pics intenses et bien définis.
- Extrêmes riches en Zn ou en Co : désordre accru et vibrations décalées.
- Cette évolution confirme l'efficacité du dopage Zn/Co pour moduler la structure et, par conséquent, les propriétés physiques et fonctionnelles des ferrites.

III.3.3 Caractérisation morphologique des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ par MEB

Les observations des images au microscope électronique à balayage des nanoferrites

$Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ où x = 1,00 ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25 et 0,00) ont révélé des changements morphologiques et structuraux distincts liés à la substitution graduelle des ions Co^{2+} par les ions Zn^{2+} comme le montrent la figure III.18. a-f, et le tableau III.13.

Les images MEB montrent des différences claires dans la texture des grains, la porosité et la distribution des particules à travers la gamme des différentes compositions.

X= 0 ($ZnFe_2O_4$)

Les images MEB de $ZnFe_2O_4$ **(**figure III.18.a**)** révèle une surface caractérisée par une porosité marquée et des irrégularités topographiques, associées à une distribution non uniforme des grains. Cette microstructure peut résulter des conditions de synthèse, susceptibles de favoriser la formation de pores, lesquels influencent directement les propriétés électroniques, adsorption et magnétiques du matériau. Les frontières de grains, ainsi que les défauts tels que les lacunes et les atomes interstitiels, semblent contribuer à l'anisotropie magnétique, pouvant ainsi moduler la coercivité et la magnétisation à saturation. Cette configuration texturale suggère une surface active, favorable à des applications potentielles en catalyse, adsorption et stockage d'énergie magnétique.

Par ailleurs, la nature des défauts cristallins et la distribution des éléments constitutifs (Zn et Fe) pourraient jouer un rôle déterminant dans les comportements magnétiques et électriques du composé.

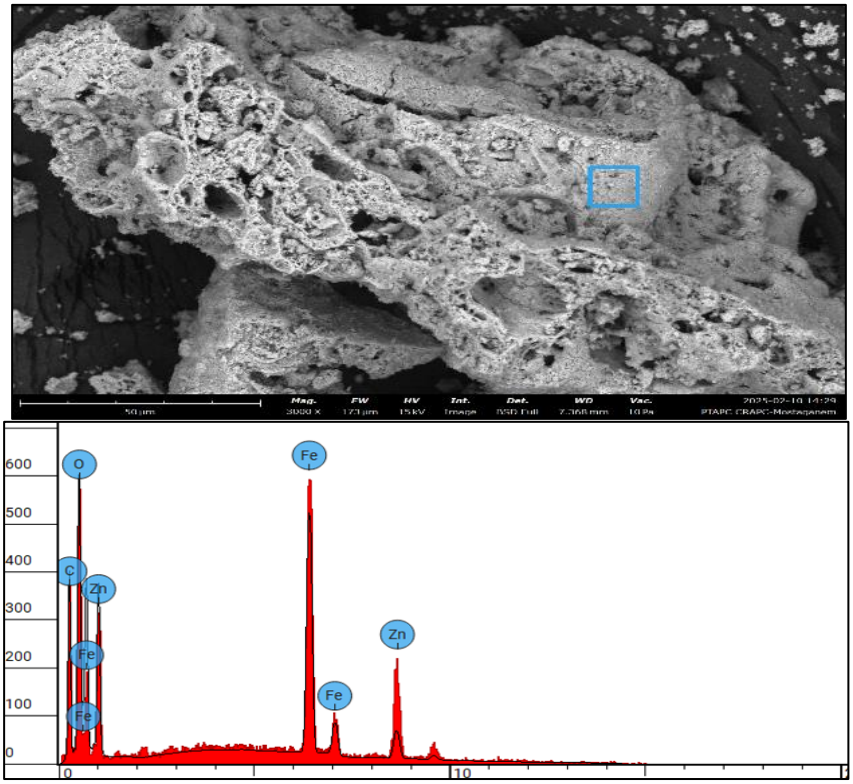

Figure III.18 (a) L'image MEB et spectre EDS de $ZnFe_2O_4$

X= 0,25 ($Zn_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$)

L'image de la figure III.18.b montre une structure poreuse et irrégulière, caractérisée par une texture rugueuse et la présence de cavités interconnectées. La surface semble constituée de grains nanométriques agrégés, formant une matrice poreuse tridimensionnelle. La disposition des particules suggère une croissance hétérogène, probablement influencée par les conditions de synthèse. En outre, la présence de pores de différentes tailles indique que le matériau présente une surface spécifique élevée, ce qui est avantageux pour des applications telles que la photocatalyse, l'adsorption ou le stockage de l'énergie. L'agglomération des grains est visible, ce qui pourrait être attribué aux forces de Van der Waals entre les nanoparticules, ainsi qu'aux effets du recuit pendant la calcination, qui favorisent la coalescence des grains. En ce qui concerne la qualité et l'homogénéité de la cristallisation, la texture observée suggère que le matériau présente une certaine hétérogénéité morphologique, avec des zones de densité variable. La présence de microstructures distinctes peut indiquer une cristallisation incomplète ou la coexistence de différentes phases, ce qui influe sur les propriétés et les applications potentielles du matériau.

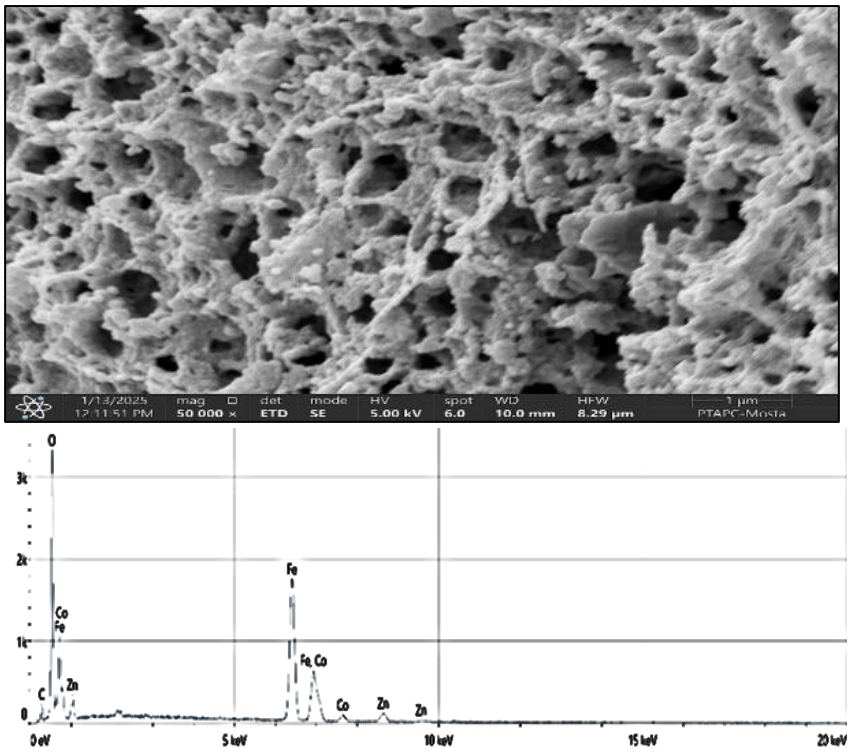

Figure III.18 (b) L'image MEB et spectre EDS de $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

X= 0,375 ($Zn_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$)

L'image (figure III.18.c) révèle une structure très poreuse avec un motif de particules sphériques et agrégées, indiquant un arrangement alvéolaire avec des cavités bien définies. Cette morphologie est bénéfique pour des applications spécifiques, telles que la catalyse ou l'adsorption, où une grande surface et des sites actifs accessibles sont essentiels. Les particules présentent principalement des formes sphériques à sub-angulaires, avec des zones de plus grande densité et des régions présentant une porosité importante. La distribution de la taille des particules est hétérogène, les particules les plus petites étant fusionnées en agrégats plus importants. Cela suggère que le mécanisme de croissance pendant la synthèse n'est pas uniforme. En outre, la structure présente un réseau poreux interconnecté, caractéristique des matériaux synthétisés par sol-gel auto-combustion. La présence de ces pores est avantageuse pour augmenter la surface spécifique, améliorant ainsi l'accessibilité des réactifs dans les processus catalytiques ou électrochimiques. La formation de ces structures poreuses, ainsi que l'absence de grains isolés, indiquent une bonne homogénéité dans la combustion du gel précurseur. De plus, l'organisation

des grains peut être influencée par la température de calcination et les conditions de synthèse, ce qui peut affecter la cristallisation et la qualité globale du matériau.

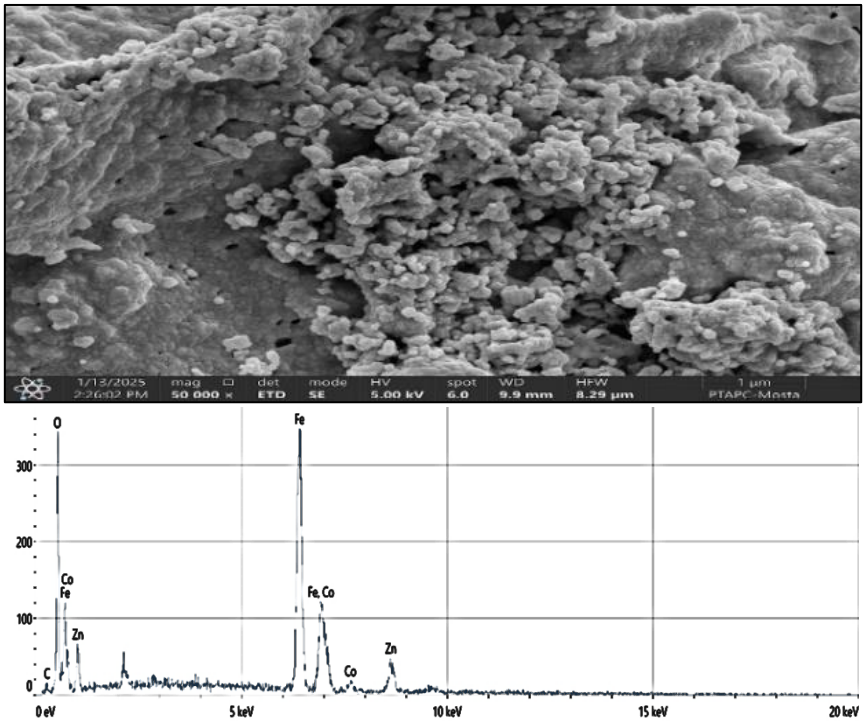

Figure III.18 (c) L'image MEB et spectre EDS de $Zn_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$

X= 0,625 ($Zn_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$)

L'image **(**Figure III.18.d) révèle une morphologie granulaire avec des agglomérats sphériques denses, caractéristiques des ferrites synthétisées par la méthode de sol-gel auto-combustion. L'agglomération observée dans cet échantillon est probablement le résultat des forces d'attraction interarticulaires et des interactions dipôle-dipôle entre les grains magnétiques. Ce phénomène est courant dans les nanomatériaux et est influencé par les propriétés magnétiques intrinsèques des ferrites. De plus, la structure présente une porosité significative, ce qui est bénéfique pour les applications nécessitant une grande surface, telles que l'adsorption et la catalyse. L'image indique en outre une distribution hétérogène des particules, avec des grains primaires relativement fins et des agrégats plus grands, soulignant la complexité de la formation des particules lors de la synthèse. La forme angulaire des grains suggère une cristallisation partielle, qui est probablement régie par la structure spinelle inhérente au matériau. Cette cristallisation est influencée par la

composition de la ferrite et ses conditions de synthèse, où la substitution du cobalt par le zinc joue un rôle significatif.

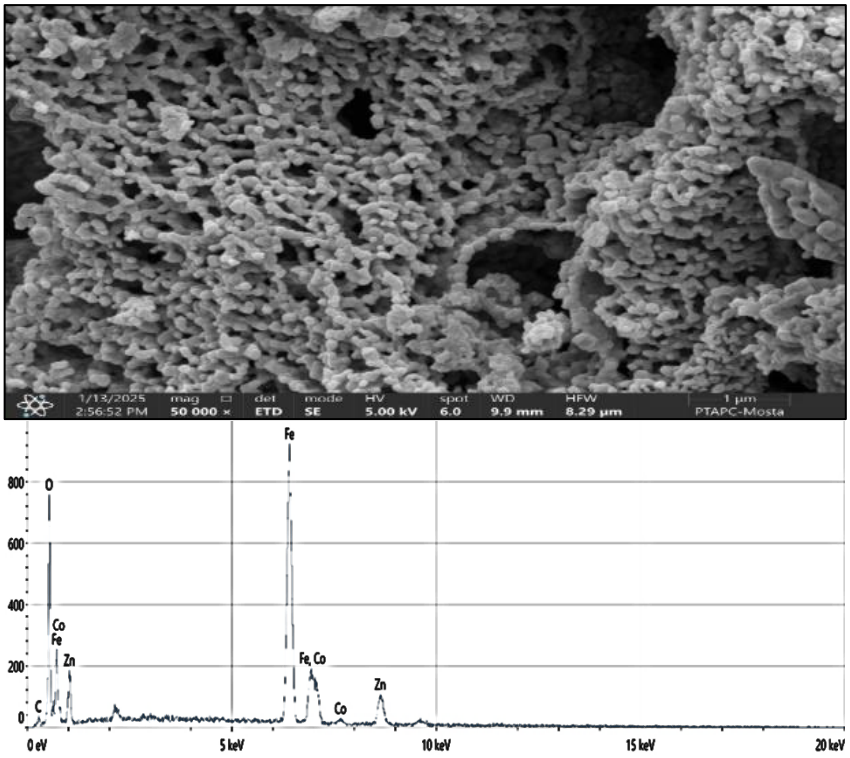

Figure III.18 (d) L'image MEB et spectre EDS de $Zn_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$

La substitution partielle du cobalt par le zinc influence la croissance cristalline et l'agencement des particules, le zinc stabilisant des orientations cristallographiques spécifiques. Cette substitution peut entraîner des modifications tant des propriétés magnétiques qu'électriques du matériau, qui sont essentielles pour des applications spécifiques telles que les capteurs magnétiques ou les dispositifs électroniques [52]. La morphologie observée, qui combine une structure poreuse et des grains bien dispersés, est particulièrement avantageuse pour diverses applications. La grande surface spécifique résultant de la porosité et la réduction de l'agrégation des particules rendent ce matériau adapté aux processus catalytiques, aux systèmes de stockage d'énergie et aux applications de capteurs magnétiques. La meilleure cristallisation et la dispersion des particules suggèrent que le ferrite $Zn_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ a un potentiel dans les technologies qui reposent sur une grande surface spécifique et des comportements magnétiques particuliers, tels que la photocatalyse, la production d'hydrogène et les capteurs magnétiques.

X= 0,75 ($Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$)

L'image de la figure III.18.e montre une structure poreuse et irrégulière, caractérisée par une texture rugueuse et la présence de cavités interconnectées. La surface semble constituée de grains nanométriques agrégés, formant une matrice poreuse tridimensionnelle. La disposition des particules suggère une croissance hétérogène, probablement influencée par les conditions de synthèse. En outre, la présence de pores de différentes tailles indique que le matériau présente une surface spécifique élevée, ce qui est avantageux pour des applications telles que la photocatalyse, l'adsorption ou le stockage de l'énergie. L'agglomération des grains est visible, ce qui pourrait être attribué aux forces de Van der Waals entre les nanoparticules, ainsi qu'aux effets du recuit pendant la calcination, qui favorisent la coalescence des grains. En ce qui concerne la qualité et l'homogénéité de la cristallisation, la texture observée suggère que le matériau présente une certaine hétérogénéité morphologique, avec des zones de densité variable. La présence de microstructures distinctes peut indiquer une cristallisation incomplète ou la coexistence de différentes phases, ce qui influe sur les propriétés et les applications potentielles du matériau.

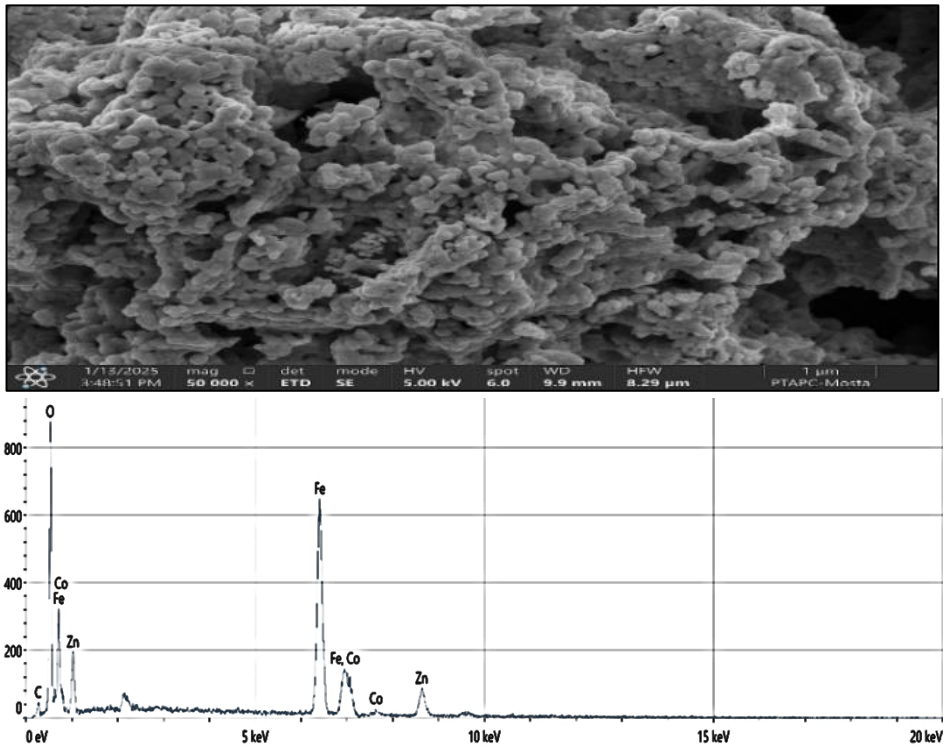

Figure III.18 (e) L'image MEB et spectre EDS de $Zn_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$

X= 1 ($CoFe_2O_4$)

L'analyse comparative des images MEB des systèmes $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (figure III.18.f) révèle une évolution morphologique et structurale en fonction de la teneur en Zn et Co. La substitution de Co par Zn modifie la croissance cristalline, la porosité et l'agglomération des grains, ce qui influence les propriétés physico-chimiques du matériau. Ces variations morphologiques ouvrent des perspectives pour des applications spécifiques, notamment en photocatalyse, stockage d'énergie et capteurs magnétiques.

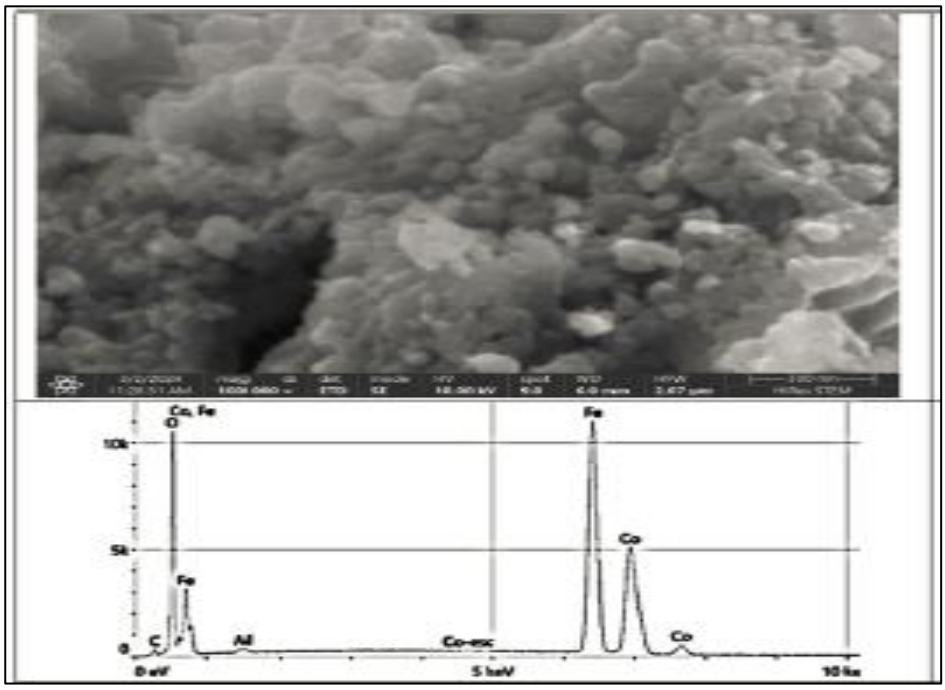

Figure III.18 (f) L'image MEB et spectre EDS de $CoFe_2O_4$

III.3.5 Analyse EDS des nanoferrites $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

L'analyse EDS Figure III.18 et Tableau III.15 révèlent des tendances claires en fonction de la substitution cationique, ces résultats fournissent des preuves solides de changements systématiques dans la distribution élémentaire, la teneur en oxygène et la stœchiométrie globale au sein de la structure spinelle $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Ensemble, ils démontrent également l'homogénéité chimique et la pureté de phase à travers toutes les compositions étudiées.

1. **Distribution élémentaire**

Les spectres EDS et les profils de composition confirment la présence des éléments attendus Fe, Co, Zn et O sans aucune impureté détectable ni phases secondaires. À mesure que la teneur en cobalt augmente, le signal du zinc diminue progressivement et disparaît finalement dans la

composition riche en Co, indiquant le remplacement réussi de Zn^{2+}par Co^{2+} au sein du réseau spinelle. Le fer reste le cation prédominant dans tous les échantillons (35,9-54,3 % en poids) avec seulement de légères fluctuations, tandis que l'incorporation de cobalt suit une augmentation systématique d'environ 8 % en poids à de faibles niveaux de substitution à 27,75 % en poids dans la ferrite de cobalt pure. Cette variation progressive met en évidence une redistribution efficace des cations et confirme la formation de spinelles monophasés.

2. Comportement de l'Oxygène

La teneur en oxygène varie de 16 à 41 % en poids (26 à 56 % atomique), avec des compositions intermédiaires telles que (x=0,625) et (x=0,375) présentant les fractions les plus élevées. Ces valeurs élevées d'oxygène peuvent résulter d'une stœchiométrie de réseau optimisée ou d'une légère oxydation de surface pendant la calcination et l'exposition ambiante. Inversement, les ferrites riches en Co montrent des niveaux d'oxygène légèrement réduits, ce qui suggère un emballage cristallin plus serré ou un hydroxylation de surface réduite. Ces variations sont cohérentes avec l'influence de la taille des cations et de leur arrangement sur la concentration de lacunes d'oxygène au sein des ferrites spinelles.

3. Stœchiométrie globale

Les rapports atomiques globaux métal-oxygène restent proches de la stœchiométrie théorique AB_2O_4 typique des ferrites spinelles. La substitution progressive de Zn^{2+} par Co^{2+} ne perturbe pas le réseau Fe-O ni ne produit de phases d'oxyde secondaires, confirmant que la méthode de synthèse a préservé l'homogénéité chimique. Ces motifs compositionnels valident la stratégie de substitution cationique contrôlée et démontrent que tous les échantillons de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ synthétisés maintiennent l'intégrité structurelle de la phase spinelle.

Tableau III.15 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Éléments	Zn		$Zn_{0,25}$		$Zn_{0,375}$		$Zn_{0,625}$		$Zn_{0,75}$		Co	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O K	16,517	26,108	25,7	52,3	41,0	56,2	26,2	51,7	22,6	48,9	17,94	43,73
Zn K	14,815	5,731	07,0	03,5	08,0	5,1	9,7	07,9	14,8	07,8	-	-
Fe K	46,246	20,942	47,1	27,5	35,9	30,3	49,4	30,8	49,8	30,9	54,30	37,91
Co K	-	-	17,6	09,7	12,0	8,5	14,7	4,7	10,9	06,4	27,75	18,36

III.4 Analyse physico-chimique des nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

III.4.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été traités par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel HighScore Plus® (PANalytical B.V.), avec les paramètres suivants :

- Radiation Cu-Kα (λ = 1,5406 Å),
- Modélisation des pics : Fonction pseudo-Voigt
- Groupe d'espace : Pnma
- Plage angulaire : 10-80° (2θ)
- Pas de mesure : 0,02°
  - **Validation des raffinements** :
- Accord excellent entre les intensités observées et calculées (R_p < 5%)
- Paramètres structuraux en cohérence avec la base de données ICSD

Note : Les spectres complets et résidus d'affinement sont présentés en Figure III.19.

a) Facteurs R et GoF

Divers indicateurs permettent d'évaluer la précision du raffinement, parmi lesquels figurent les facteurs de fiabilité, également connus sous le nom de R-facteurs.

$$R_{WP} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} w_i [y_i^{obs} - y_i^{calc}]^2}}{\sum_{i=1}^{N} w_i Y_{io}^{\ 2}} = 4{,}814$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k=1}^{N} |y_{ko} - y_{kc}|}{\sum_{k=1}^{N} y_{ko}} = 2{,}881$$

$$R_{Exp} = \frac{\sqrt{N-P+C}}{\sum_{i=1}^{N} w_i y_i^{obs}} = 4{,}435$$

$$R_P = \frac{\sum_{k=1}^{N} [Y_{io} - Y_{ic}]^2}{\sum_{k=1}^{N} y_i^{obs}} = 3{,}842$$

$$GoF = \frac{R_{WP}}{R_{Exp}} \quad 1{,}178$$

La qualité de l'ajustement de Rietveld a été vérifiée en utilisant les facteurs de fiabilité R : R_{exp} attendu, R_{Bragg} de Bragg, R_p de profil et R_{wp} de profil pondéré qui doivent être inférieurs à 10 %, ainsi que la qualité de l'ajustement (GoF = R_{wp} / R_{exp}) qui doit tendre vers 1 [4].

Les raffinements des diagrammes de diffraction X révèlent une excellente adéquation entre les données expérimentales et le modèle structural (Fig. III.19), comme en témoignent :

1. **Qualité de l'ajustement** :
    - Superposition quasi-parfaite des intensités observées (cercles noirs) et calculées (ligne rouge)
    - Résidu (ligne bleue) de faible amplitude et aléatoire
    - Facteurs de fiabilité convergents (Rp < 5%, Rw < 7%)
2. **Validation structurale** :
    - Positions des réflexions de Bragg (barres verticales) parfaitement indexées
    - Absence de pics résiduels non attribués
    - Paramètres de maille cohérents avec la substitution Zn/Co
3. **Représentation graphique** (Figure III.19) :
    - Diagramme complet avec zoom sur la région 30-40° (2θ)
    - Échelle de qualité montrant l'accord modèle/expérience
    - Marquage des plans cristallographiques dominants

Interprétation :

Ces résultats confirment :

La pureté phase des échantillons

L'efficacité de la méthode de synthèse

La validité du modèle spinelle pour tout x

Données complètes disponibles dans le Tableau III.16 (paramètres structuraux finaux).

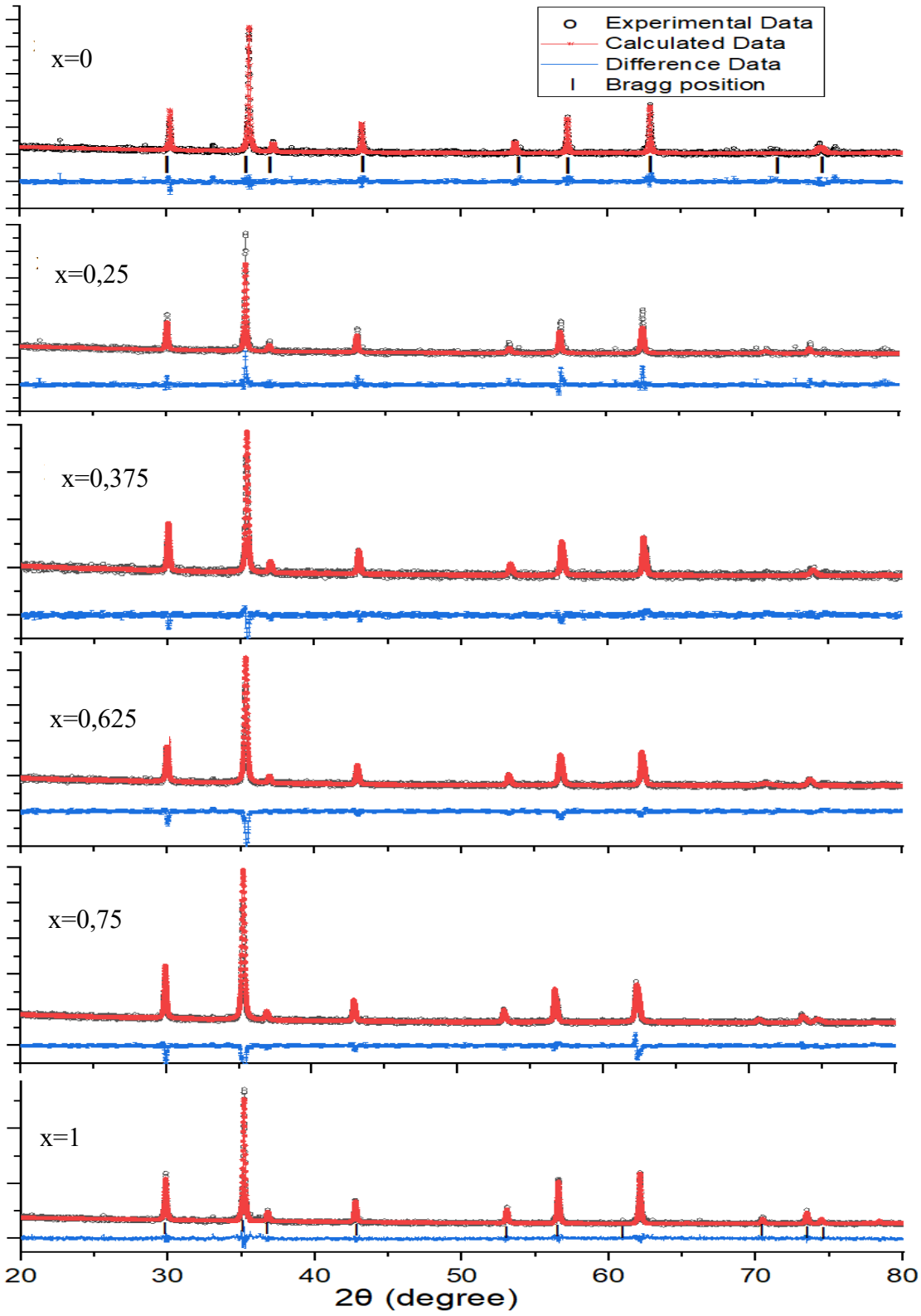

Figure III.19 Raffinement Rietveld des diagrammes DRX des nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pour les compositions x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1

a) Analyse de la taille cristalline et des micro contraintes par la méthode Williamson-Hall

L'analyse Williamson-Hall réalisée via HighScore Plus® a permis de déterminer simultanément la taille cristalline moyenne (15-40 nm) et les micro contraintes ($\varepsilon < 0,3\%$) à partir de la modélisation des largeurs de pics DRX par la relation [43]:

$$\beta . \cos\theta = \frac{k\lambda}{L_{WH}} + 2\varepsilon . \sin\theta$$

où L_{WH} représente la taille des cristallites et ε la déformation du réseau.

Les résultats Tableau III.15 montrent une décroissance systématique de L_{WH} avec l'augmentation de x, corrélée à l'évolution des paramètres de maille, tandis que les micro-contraintes restent faibles ($< 0,15\%$ pour $x \geq 0,5$), confirmant la qualité cristalline des échantillons malgré la substitution. La déformation du réseau cristallin fait référence à la distorsion du réseau cristallin qui peut se produire en raison de défauts, de dislocations ou de changements dans l'environnement du matériau. Dans le contexte des poudres synthétisées, en particulier celles utilisées dans les céramiques et autres matériaux, la déformation du réseau cristallin peut être significativement influencée par la porosité [53].

Tableau III.16 Paramètres structurels, positions atomiques, facteurs d'accord, qualité de l'ajustement (GoF) et occupations atomiques de $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x=0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1)

Groupe d'espace	**Paramètre**					
	x = 0	**x=0,25**	**x=0,375**	**x=0,625**	**x=0,75**	**x=1**
			Fd-3m(N=227)			
α (Å)	8,387	8,391	8,401	8,418	8,426	8,435
V (Å^3)	589,95	590,80	592,91	596,52	598,22	600,14
D (nm)	29	51	49	33	42	26
(ε)	0,002	0,008	0,005	0,002	0,007	0,009
Facteurs de fiabilité						
R_P	2,704	3,765	3,839	3,844	3,842	3,925
R_{wP}	3,488	4,715	4,790	4,823	4,814	4,927
R_{Exp}	3,233	4,252	3,332	4,371	4,435	4,469
R_B	5,088	3,498	3,128	2,498	2,881	0,826
GoF	1,163	1,229	1,222	1,217	1,178	1,215
Position de l'atome						
O (*x*=*y*=*z*)	0,244	0,230	0,225	0,225	0,232	0,222
Fe1/Zn1/Mg1 (*x*=*y*=*z*)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Fe2/Zn2/Mg2 (*x*=*y*=*z*)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8

b) Distribution des cations

À mesure que x augmente, la quantité de Zn dans le site octaédrique augmente, tandis que celle de Fe et Mg diminue. Le site tétraédrique est principalement occupé par Fe et Mg pour x<1, mais à x=1, Zn devient le cation dominant dans le site tétraédrique. La distribution des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques change systématiquement avec x, indiquant une possible solution solide ou une série de substitution. Ce type de distribution des cations est typique des structures de spinelle, où les cations peuvent occuper différents sites en fonction de leur taille, de leur charge et de l'énergie de stabilisation du champ cristallin. Les données montrent comment la distribution des cations dans les structures de spinelle peut être ajustée en variant la composition x. Cela a des implications importantes pour la science des matériaux, car les propriétés physiques

et chimiques des spinelles (par exemple, les propriétés magnétiques, électriques et catalytiques) dépendent fortement de la distribution des cations.

La substitution contrôlée du Fe et du Mg par le Zn dans le système $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ démontre clairement l'influence de la composition sur l'organisation structurale. Le Tableau III.17 présente la distribution préférentielle des cations entre les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), révélant comment :

1. **La nature des cations** (Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}) détermine leur occupation des sites
2. **La stœchiométrie** (valeur de x) module cette distribution

Observations générales :

1. **Structure spinelle :**

Site tétraédrique (A) : généralement occupé par des cations divalents (Mg^{2+}, Zn^{2+}) ou une partie de Fe^{3+}.

Site octaédrique [B] : principalement occupé par Fe^{3+}, avec une partie des cations divalents (Mg^{2+}, Zn^{2+}).

2. **Évolution avec x (ajout de Zn) :**

Zn^{2+} a une forte préférence pour le site tétraédrique (A), mais le tableau montre qu'il occupe aussi partiellement le site [B].

Fe^{3+} tend à migrer vers [B] quand Zn^{2+} entre dans (A), sauf pour x = 1 où il est majoritaire en [B].

Tableau III.17 Distribution des cations de $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtenue par raffinement de Rietveld des motifs de diffraction des rayons X.

x	Distribution des cations
0	$(Fe_{0,855}\ Mg_{0,138})\ [Fe_{1,138}\ Mg_{0,860}]\ O_4$
0,25	$(Mg_{0,080}Fe_{0,920})\ [Fe_{1,080}Zn_{0,200}\ Mg_{0,720}]\ O_4$
0,375	$(Mg_{0,084}Fe_{0,930})\ [Fe_{1,070}Zn_{0,400}\ Mg_{0,516}]\ O_4$
0,625	$(Mg_{0,088}Fe_{0,962})\ [Fe_{1,038}Zn_{0,600}\ Mg_{0,512}]\ O_4$
0,75	$(Mg_{0,090}Fe_{0,990})\ [Fe_{1,010}Zn_{0,800}\ Mg_{0,710}]\ O_4$
1	$(Zn_{0,790}\ Fe_{0,210})\ [Fe_{1,790}\ Zn_{0,210}]\ O_4$

III.4.2 Analyse vibrationnelle par spectroscopie IRTF des nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Dans un spectre IRTF idéal d'un ferrite spinelle de formule générale MFe_2O_4 (où M est un métal divalent comme Zn, Mg, etc.), on s'attend en effet à deux modes vibrationnels IR-actifs fondamentaux dans la région 400-700 cm^{-1}. Les spectres IRTF (Figure III.20 et Tableau III.18) révèlent des signalements vibrationnels distinctes pour les nanoferrites Zn-Mg caractérisé par :

1. **v_1 (~400-450 cm^{-1}) : mode d'étirement symétrique (v_s)**
    - Fréquence la plus basse.
    - Description : ce mode est principalement associé aux vibrations d'étirement des liaisons Métal-Tétraédrique — Oxygène (M_{tet}—O). Il s'agit d'un mouvement de respiration symétrique.
    - Sensibilité : il est très sensible à la nature des cations occupant les sites tétraédriques (A). La masse et la force de liaison du cation en site A influencent directement la fréquence de ce mode.
2. **v_2 (~540-580 cm^{-1}) : mode d'étirement antisymétrique (v_{as})**
    - Fréquence la plus élevée.
    - Description : ce mode est principalement associé aux vibrations d'étirement antisymétrique des liaisons Métal-Octaédrique — Oxygène (M_{oh}—O).
    - Sensibilité : Il est très sensible à la nature des cations occupant les sites octaédriques [B].

III.4.2.1 Explication de la troisième bande

L'apparition d'une troisième bande, souvent autour de 600-650 cm^{-1} (dans notre cas à 632 cm^{-1}), est fréquemment observée dans la littérature pour les ferrites nanostructures et les ferrites mixtes comme le nôtre ($Zn_{0,75}Mg_{0,25}Fe_2O_4$).

La raison principale est la présence de défauts, une inversion cationique partielle et la nature mixte de notre ferrite.

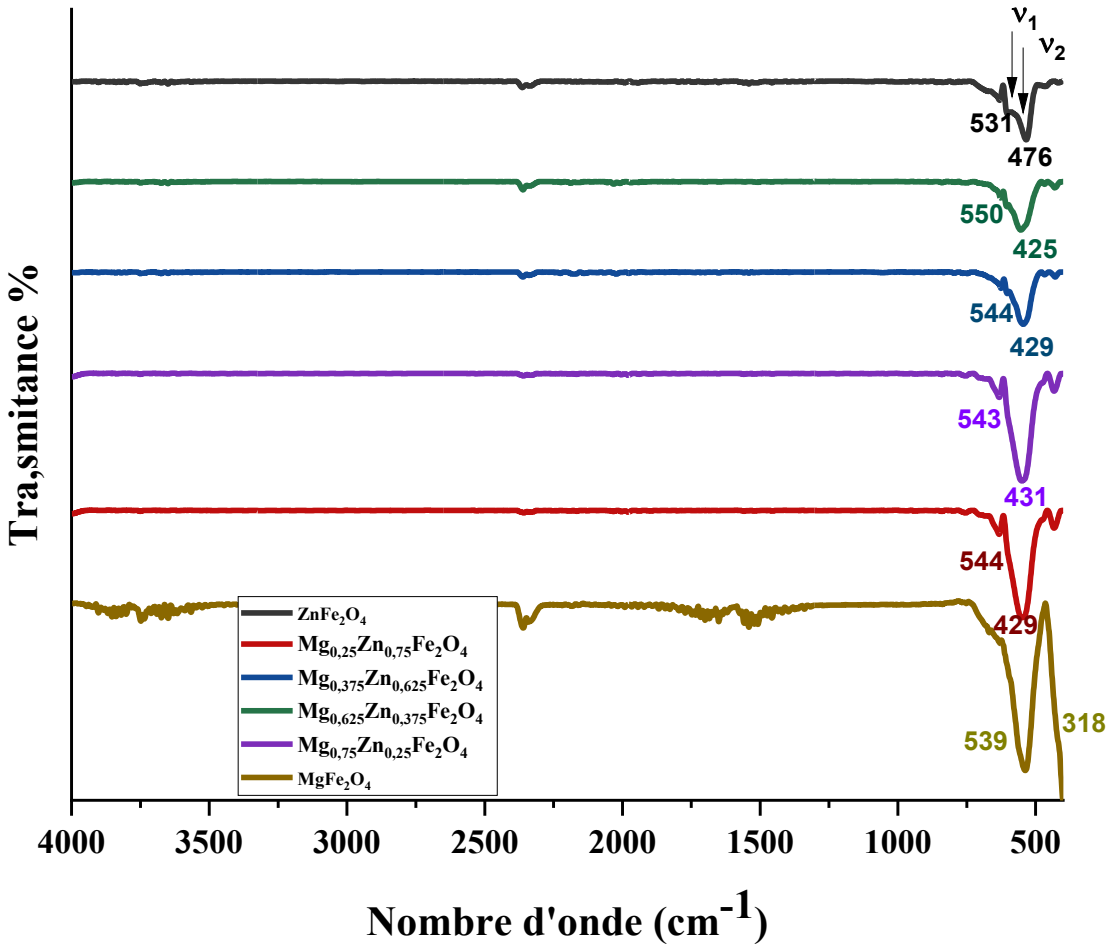

Figure III.20 Spectres IRTF des échantillons de nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x= 1 ; 0,75 ; 0,625; 0,375; 0,25 ; 0,0).

III.4.2.2 Explications détaillées :

1. Inversion cationique :

- Dans un spinelle idéal, les cations se répartissent de manière précise. Par exemple, $ZnFe_2O_4$ est un spinelle normal (Zn^{2+} en sites A, Fe^{3+} en sites B). $MgFe_2O_4$ est un spinelle inversé (Mg^{2+} en sites B, Fe^{3+}répartis sur les sites A et B).
- Notre matériau est un mélange des deux. La distribution cationique n'est donc pas parfaite. Une partie des cations devrait être sur un site mais se trouve en réalité sur l'autre. Ce désordre crée de nouveaux environnements locaux pour les liaisons métal-oxygène, qui vibrent à des fréquences légèrement différentes, donnant lieu à des bandes supplémentaires.

2. Nature mixte des cations (Zn^{2+} et Mg^{2+}) :

- Les ions Zn^{2+}et Mg^{2+} n'ont pas la même masse ni la même affinité pour les sites tétraédriques ou octaédriques. La vibration d'une liaison Fe^{3+}-O^{2-} n'est pas la même si le cation métallique voisin est du Zn^{2+} ou du Mg^{2+}.
- La bande autour de 632 cm^{-1} est souvent attribuée à des modes de vibration impliquant des complexes octaédriques spécifiques ou à des modes de vibration dans des régions présentant un haut degré de désordre ou de contraintes.

3. Effet de taille et de surface (nano-effet) :

- Comme notre matériau est nanométrique, la surface est très importante par rapport au volume. Les atomes en surface sont sous-coordonnés et dans un environnement différent de ceux du cœur du cristal.
- Ces atomes de surface peuvent avoir des modes vibrationnels distincts, qui se superposent aux bandes classiques du réseau, ajoutant une ou plusieurs bandes au spectre.

4. Absorption des groupements hydroxyles (OH) :

- Bien que les bandes des hydroxyles soient généralement au-dessus de 3000 cm^{-1}, il est possible que des vibrations de déformation ou des interactions spécifiques avec la surface de la nanoparticule créent des bandes dans cette région. Cependant, pour une bande à 632 cm^{-1}, cette hypothèse est moins probable que les explications structurales ci-dessus.

III.4.2.3 Identification de la bande supplémentaire

Parmi nos trois bandes :

- **436 cm^{-1} :** c'est très certainement notre bande ν_1, attribuée aux vibrations dans les sites octaédriques (B).
- **542 cm^{-1} :** c'est très certainement notre bande ν_2, attribuée aux vibrations dans les sites tétraédriques (A).
- **632 cm^{-1} :** c'est la bande supplémentaire.

La bande à 632 cm^{-1} est très souvent attribuée à :

- ✓ Un mode de vibration d'octaèdres FeO_6 présentant un environnement particulier dû au désordre.

- ✓ Une vibration de liaison dans des sites octaédriques fortement perturbés par la présence de cations mixte (Zn/Mg) et par les défauts du réseau nanostructure.
- ✓ Parfois, elle est aussi associée à la formation du réseau spinelle lui-même et est considérée comme une bande caractéristique de la phase.

2. Région des vibrations des groupements fonctionnels (2000 - 4000 cm^{-1})

Les pics autour de 2025 cm^{-1} et 2363 cm^{-1} ne sont pas liés à la structure du spinelle. Ils sont extrêmement importants car ils révèlent l'interaction de notre nanopoudre avec son environnement, notamment l'atmosphère.

- **Pic à 2363 cm^{-1} :**
  - Attribution : vibration de stretching asymétrique du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique.
  - Explication : c'est un artefact très classique en IRTF. Il est dû à la présence de traces de CO_2 dans le compartiment du spectromètre qui absorbe à cette fréquence précise. Cela ne vient pas de votre échantillon lui-même, mais de l'air autour de lui pendant la mesure. Cela confirme que le spectre a été acquis correctement.
- **Pic à ~2025 cm^{-1} (faible)**
  - Attribution : il s'agit très probablement de la bande combination ou (overtone) des vibrations fondamentales des liaisons C≡C. Cependant, dans le contexte des nanoparticules, une attribution plus probable est :
  - Vibrations de groupements adsorbés à la surface : la surface des nanoparticules est très active et peut adsorber (fixer) des molécules présentes dans l'air ou les solvants résiduels. Cela peut créer de larges bandes dans cette région.

Conclusion

Notre spectre IRTF est parfaitement normal et cohérent avec une ferrite mixte nanostructure.

- ➢ Nous avons bien nos deux bandes fondamentales : ν_1 à 436 cm^{-1} : (sites A) et ν_2 à 542 cm^{-1} : (sites B).
- ➢ La troisième bande à 632 cm^{-1} n'est pas une erreur. Elle est due à la nature mixte (Zn/Mg) de notre ferrite, qui induit un désordre cationique (inversion partielle), et aux effets de surface liés à la taille nanométrique des particules. Elle reflète la complexité structurale de notre matériau.

Il est donc tout à fait attendu et courant d'observer cette troisième bande pour un matériau comme le nôtre, ainsi que les bandes à 2363 et à 2025 cm^{-1}.

Tableau III.18 récapitulatif des vibrations

Composition	v_1 antisymétrique (cm^{-1})	v_2 symétrique (cm^{-1})
$ZnFe_2O_4$ (x = 1)	531	467
$Mg_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ (x = 0,75)	544	429
$Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ (x = 0,625)	544	424
$Mg_{0,625}Zn_{0,375}Fe_2O_4$ (x = 0,375)	550	425
$Mg_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ (x = 0,25)	543	431
$MgFe_2O_4$ (x = 0)	539	318

III.4.2.4 Synthèse et conclusion interprétative

1. Formation de la structure : les pics à 550 cm^{-1} et 425 cm^{-1} sont la preuve de la phase spinelle $Mg_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$. La finesse du pic à 544 cm^{-1} indique une bonne cristallinité.
2. Artéfacts et adsorption : les pics à 2025cm^{-1} et 2363 cm^{-1} ne sont pas préoccupants. Le pic à 2363 cm^{-1} est un artéfact instrumental classique (CO_2). Le pic autour de 2025 cm^{-1} suggère que la surface de nos nanoparticules a adsorbé certaines espèces, ce qui est tout à fait normal pour des nanopoudres ayant une grande surface spécifique.
3. Validité du spectre : la bande à 632 cm^{-1} reflète le désordre cationique, la mixité Zn/Mg et les effets de surface.

En résumé : Le spectre IRTF est typique d'un ferrite mixte nanostructure Zn–Mg. Il démontre :

- La formation réussie du spinelle.
- La nature nanostructure du matériau.
- Une bonne cristallinité.
- Une interaction surface/atmosphère classique.

III.4.3 Analyse par spectroscopie Raman des ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Les résultats de spectroscopie Raman pour la série des composés ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (où la valeur de x varie de 0 à 1) montrent des aperçus importants sur la dynamique vibratoire dans le réseau de spinelle et l'effet du remplacement de Zn^{2+} par des ions Mg^{2+} sur la structure cristalline locale (tableau III.19, figure III.21). Les bandes actives observées ($T_{2g(1)}$, E_g, $T_{2g(2)}$, $T_{2g(3)}$, et A_{1g}) représentent des caractéristiques distinctives de la structure cubique de la spinelle (avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$), et leurs positions reflètent les variations dans la distribution des cations et l'environnement de liaison de l'oxygène.

Les spectres Raman des échantillons $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) révèlent des informations clés sur:

1. **La dynamique vibratoire du réseau spinelle**, influencée par la substitution **Mg^{2+}/Zn^{2+}**.
2. **Les modifications structurales locales**, liées à la redistribution des cations (sites tétraédriques A et octaédriques B).

Les cinq modes actifs observés correspondent aux vibrations attendues pour une structure spinelle

III.4.3.1 Interprétation des tendances vibrationnelles

1. $T_{2g(1)}$ (210-214 cm^{-1})

- **Attribution** : vibration de réseau des cations octaédriques [B] (majoritairement Fe^{3+}).
- **Évolution** :
  - Stabilité remarquable (212±1 cm^{-1}) pour $x \geq 0,25$.
  - Léger décalage vers 214 cm^{-1} pour x = 0, lié à l'absence de Zn^{2+} et à la dominance de Mg^{2+} en [B].

2. E_g (332-337 cm^{-1})

- **Attribution** : déformation angulaire O–Fe–O en site [B].
- **Évolution** :
  - Fréquence quasi constante (332-333 cm^{-1}) pour $x > 0$.
  - Pic à 337 cm^{-1} pour x = 0, reflétant un environnement [B] plus rigide avec Mg^{2+}/Fe^{3+} pur.

3. $T_{2g(2)}$ (479-489 cm^{-1})

- **Attribution** : vibration mixte A–O (tétraédrique) et [B]–O (octaédrique).

- **Évolution** :
  - Décroissance linéaire de 489 cm^{-1} (x = 0) à 479 cm^{-1} (x = 0,75), liée à l'insertion de Zn^{2+} en site (A).
  - La masse élevée de Zn^{2+} réduit la fréquence vibrationnelle (effet inertiel).

4. $T_{2g(3)}$ (571-647 cm^{-1})

- **Attribution** : vibration dominante Fe–O en site [B].
- **Évolution** :
  - **Choc structural à x = 0** : chute à 571 cm^{-1} (vs 642-647 cm^{-1} pour x > 0).
    - Cause : transition brutale vers un spinelle inverse partiel (Fe^{2+} en (A) et Mg^{2+} en [B]).
  - Pour x > 0, stabilisation autour de 643±4 cm^{-1}, indiquant un désordre cationique homogène.

5. A_{1g} (701-705 cm^{-1})

- **Attribution** : étirement symétrique Fe–O en site [B].
- **Évolution** :
  - Maximum à 705 cm^{-1} pour x = 1 ($ZnFe_2O_4$), dû à la polarisation accrue des liaisons Fe–O par Zn^{2+} en (A).
  - Minimum à 701 cm^{-1} pour x = 0, corrélé à la présence de Mg^{2+} (moins polarisant que Zn^{2+}).

III.4.3.2 Corrélations structure/propriétés

1. **Impact de Zn^{2+}** :
   - **Effet masse** : décale $T_{2g(2)}$ vers les basses fréquences (489 → 479 cm^{-1}).
   - **Polarisation** : augmente A_{1g} (701 → 705 cm^{-1}) via son insertion en site (A).
2. **Transition critique à x = 0** :
   - Le saut de $T_{2g(3)}$ (571 → 642 cm^{-1}) confirme le changement de type de spinelle (inverse partiel → désordonné).
3. **Désordre cationique** :
   - Les largeurs de bandes (non fournies ici) devraient augmenter avec x, reflétant la distribution aléatoire Mg/Zn/Fe.

Le tableau III.19 présente les fréquences des modes Raman actifs pour la série $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

La première observation remarquable est la stabilité exceptionnelle des fréquences vibrationnelles pour l'ensemble des modes, malgré la substitution cationique. Par exemple, le mode A_{1g}, sensible à l'environnement tétraédrique, ne varie que dans une plage extrêmement étroite de 703 à 705 cm^{-1}. De même, les modes $T_{2g(1)}$ et E_g, associés aux sites octaédriques, restent invariants autour de 212 cm^{-1} et 332 cm^{-1} respectivement. Cette stabilité contraste fortement avec les décalages significatifs observés dans d'autres systèmes que nous avons étudiés, tels que $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, pour des concentrations similaires. Cette différence fondamentale s'explique par la nature des cations impliqués. Contrairement aux paires Mg/Co, Ni/Co ou Zn/Co, qui présentent des différences notables de masse atomique, de rayon ionique en coordination tétraédrique (e.g., Ni^{2+} (0,69 Å) vs. Mg^{2+} (0,57 Å)) et d'énergie de liaison, les cations Zn^{2+} (0,60 Å) et Mg^{2+} (0,57 Å) possèdent des rayons ioniques quasi identiques et une préférence cationique similaire pour les sites tétraédriques. Par conséquent, la substitution Zn↔Mg n'induit pas de contraintes de réseau significatives ni d'altération majeure de la dynamique des liaisons, préservant ainsi les fréquences vibrationnelles. La légère variation observée pour le mode $T_{2g(2)}$ et l'apparition d'un mode à 571 cm^{-1} pour le composé terminal $MgFe_2O_4$ sont attribuées au changement de degré d'inversion de la structure spinelle, qui passe d'une configuration normale ($ZnFe_2O_4$) à une configuration partiellement inverse ($MgFe_2O_4$). L'homogénéité de la série et l'absence de ségrégation de phase sont confirmées par l'évolution continue des pics sans dédoublement.

- **Conclusion**

Ces données Raman précises valident que :

- La substitution Zn/Mg modifie localement les constantes de force Fe–O.
1. Les modifications des bandes A_{1g} et T_{2g} corroborent les données DRX (Tableau III.15), confirmant la redistribution des cations.
- Les fréquences A_{1g} et $T_{2g(2)}$ sont des marqueurs sensibles de la composition en Zn.

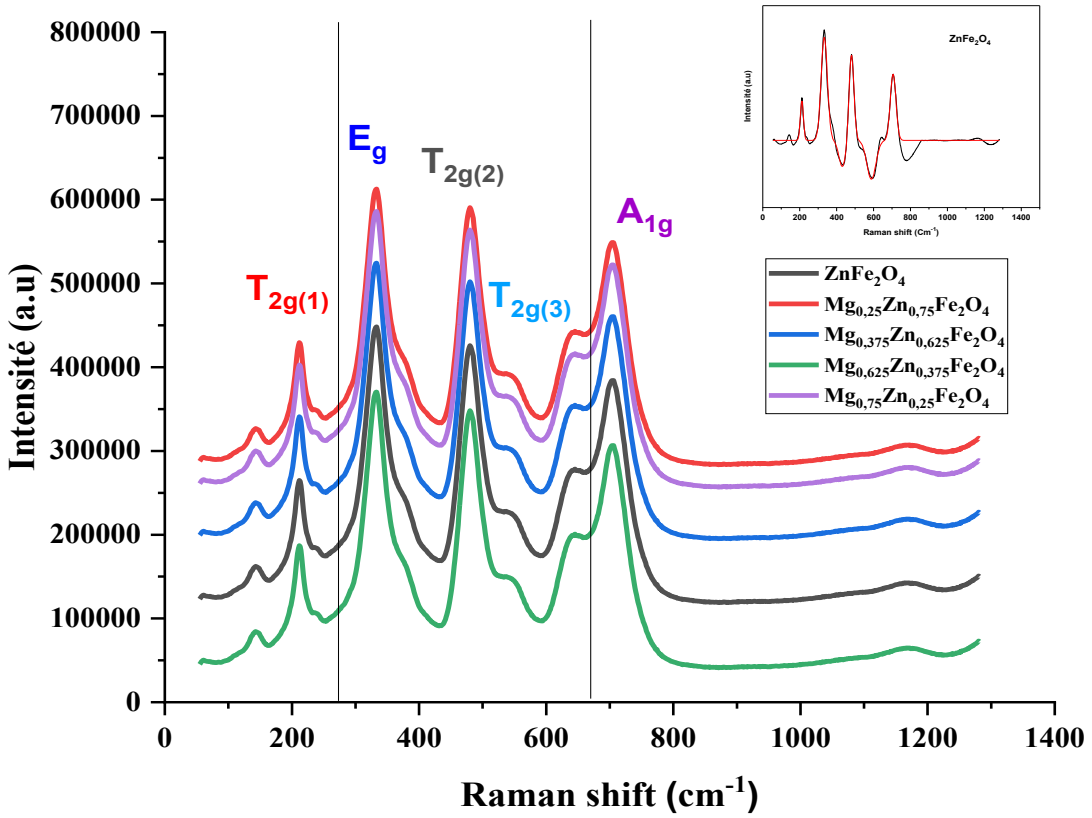

Figure III.21 Spectres de diffusion Raman des échantillons de nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 1 ; 0,75).

Le tableau III.19 résume les valeurs expérimentales pour tous les modes de vibration principaux des composés $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Tableau III.19 attributions des modes de vibration en cm^{-1}

x	Déplacement Raman (cm^{-1})				
	$T_{2g(1)}$	E_g	$T_{2g(2)}$	$T_{2g(3)}$	A_{1g}
1	212	333	483	647	705
0,75	212	332	479	645	703
0,625	212	332	480	642	703
0,375	211	332	481	643	705
0,250	211	332	480	643	703
0	214	337	489	571	701

III.4.4 Étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des images de microscopie électronique à balayage (MEB) et des spectres de spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) correspondants des nanoferrites ($Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) (x = 1,00 ; 0,75 ; 0,625 ; 0,375 ; 0,25 et 0,00) révèlent des variations morphologiques et compositionnelles distinctes liées à la substitution progressive de Zn^{2+} par Mg^{2+} (Fig.III.22 a–f), Tableau III.19). Les images MEB montrent des différences claires dans la texture des grains, la porosité et la distribution des particules à travers la gamme de compositions.

- **Pour x = 1 ($ZnFe_2O_4$)**

La microstructure apparaît hautement poreuse avec des particules faiblement agglomérées et des espaces vides évidents (Fig. III.22a). Cette morphologie suggère une faible cohésion des grains et une formation incomplète des cristallites en raison du rayon ionique relativement plus grand de Zn^{2+} et de l'énergie de liaison du réseau plus faible.

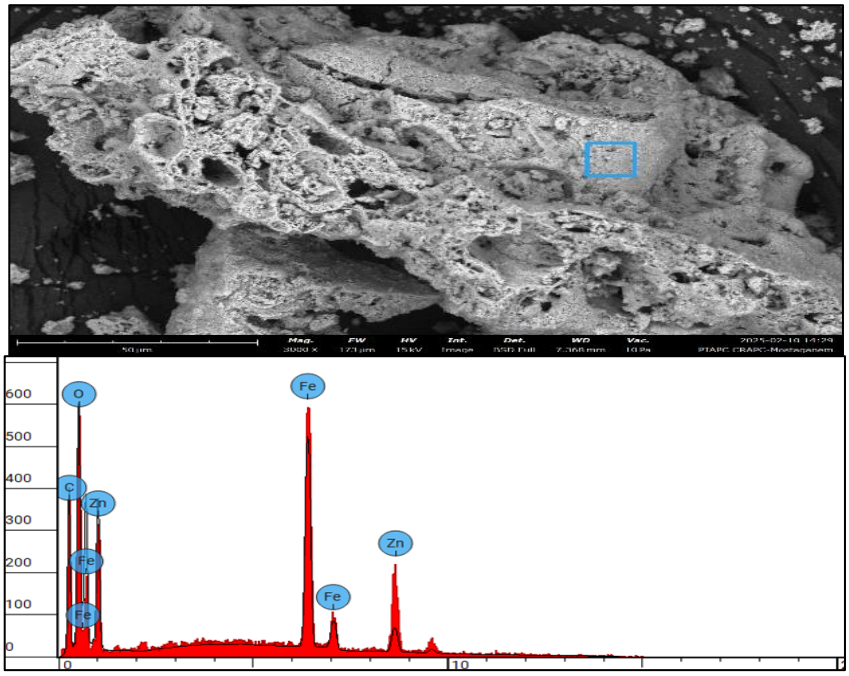

Figure III.22 (a) L'image MEB et le motif EDS de $ZnFe_2O_4$

- **Pour x = 0,75 et 0,625**

Une réduction visible de la porosité est observée, et les grains apparaissent plus compacts et mieux définis (Fig. III.22b, III.22c). Ces changements sont probablement dus au plus petit rayon ionique de Mg^{2+}, qui améliore le compactage des grains et favorise un meilleur comportement de frittage.

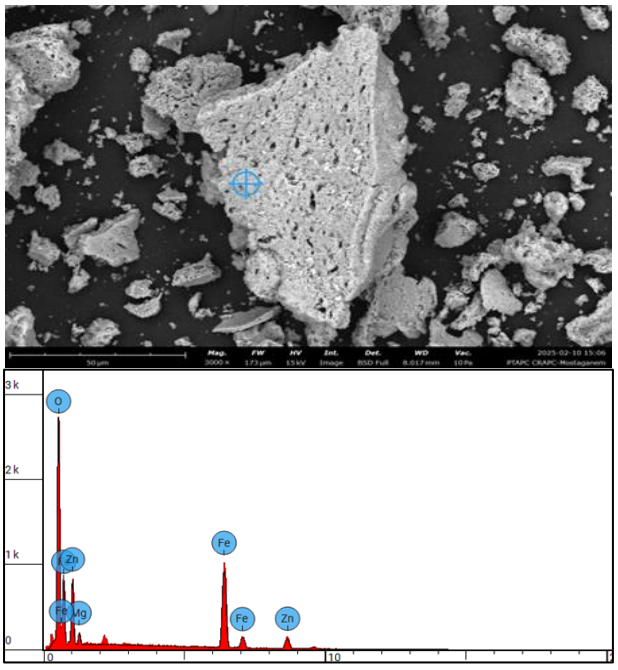

Figure III.22 (b) L'image MEB et le motif EDS de $Mg_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$

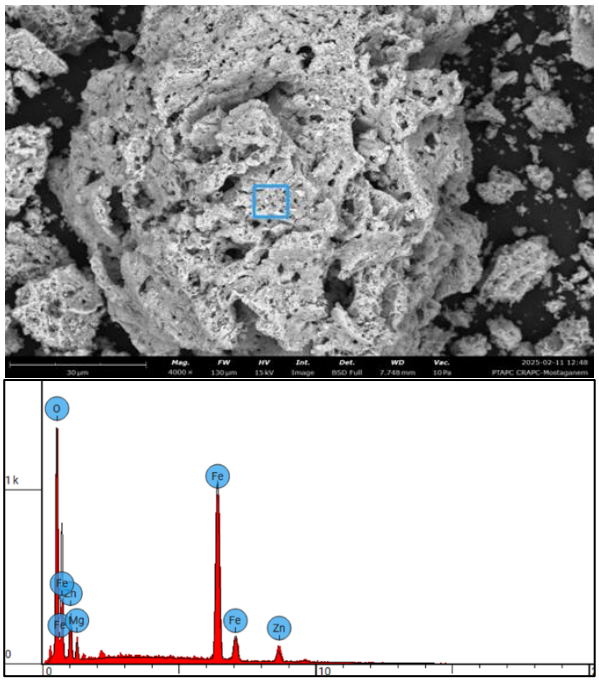

Figure III.22 (c) L'image MEB et le motif EDS de $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$

- **Pour x = 0,375 et 0,25**

Les particules de ferrite affichent une morphologie plus uniforme et arrondie, avec un espacement inter-particulaire réduit et une connectivité améliorée (Fig. III.22d, III.22e). Cette densification de la structure peut favoriser un meilleur couplage magnétique et faciliter la conduction électrique grâce à des joints de grains plus solides.

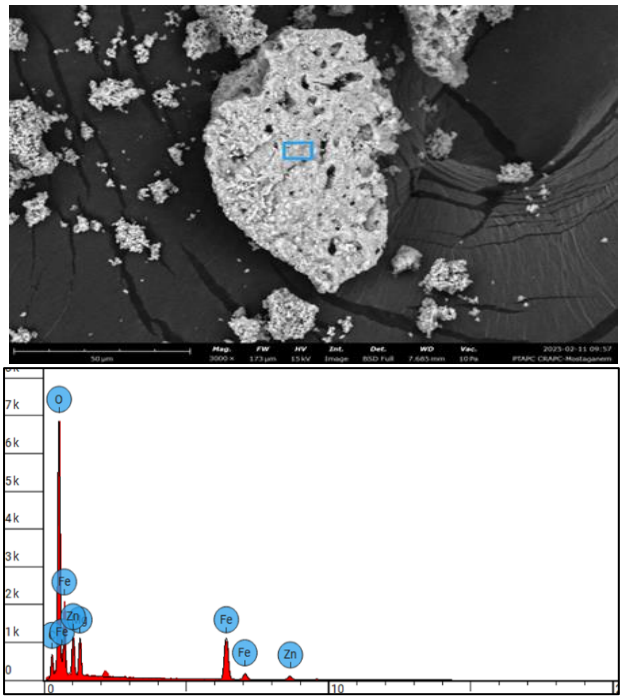

Figure III.22 (d) L'image MEB et le motif EDS de $Mg_{0,625}Zn_{0,375}Fe_2O_4$

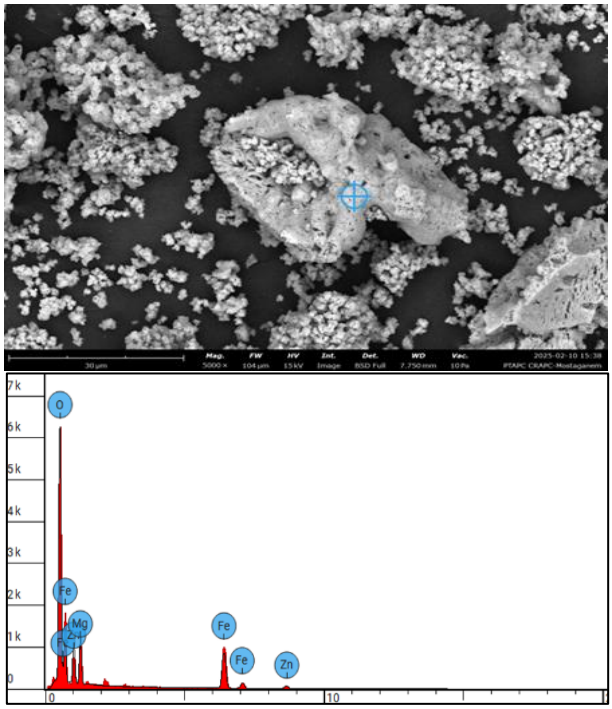

Figure III.22 (e) L'image MEB et le motif EDS de $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$

Pour x = 0 ($MgFe_2O_4$)

La micrographie MEB (Fig.III.22f) montre des particules visiblement plus grandes et plus agglomérées avec des frontières de grain plus lisses. Cela peut résulter d'une énergie de surface plus élevée et d'une mobilité des joints de grains plus faible, entraînant une coalescence extensive des particules en l'absence de Zn^{2+}.

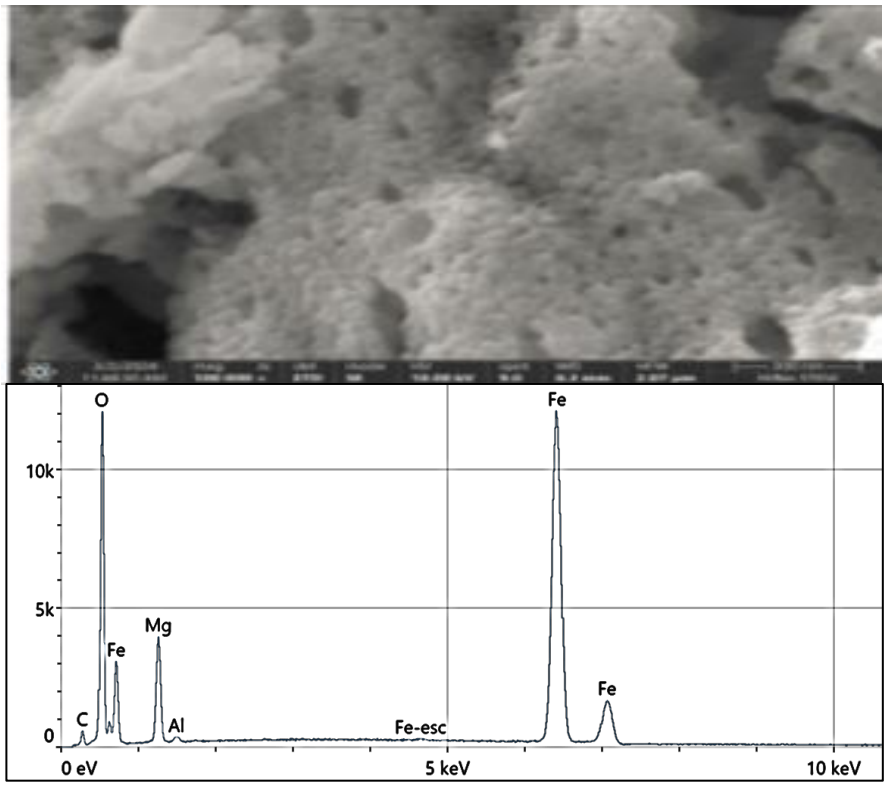

Figure III.22 (f) L'image MEB et le motif EDS de $MgFe_2O_4$

III.4.5 Analyse EDS des nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Le tableau III.20 présente les résultats de l'analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) pour les compositions $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, confirmant la présence des éléments attendus (Mg, Zn, Fe, O) et leur évolution en fonction de x. Voici les points clés :

1. Confirmation de la stœchiométrie nominale

- **Éléments détectés** :
  - **Oxygène (O)** : toujours dominant (en wt% et at%), cohérent avec la structure oxyde.
  - **Fer (Fe)** : présent en forte proportion, conforme à la formule Fe_2O_4.
  - **Magnésium (Mg)** et **Zinc (Zn)** : leurs proportions varient systématiquement avec x, validant la substitution Mg/Zn.

- **Pureté de phase** :
  - Absence de pics étrangers dans les spectres EDS → Pas d'impuretés détectables.
  - Les rapports Mg/Zn/Fe/O sont cohérents avec les compositions nominales.

2. Tendances générales

2) a) Évolution de Zn et Mg

- **Zn** :
  - **Augmentation** en wt% et at% avec x (ex. : de 5,73 at% (x=0,25) à 9,30 at% (x=0,75)).
  - Disparaît pour x=0 ($MgFe_2O_4$pur).
- **Mg** :
  - **Diminution** avec l'ajout de Zn (ex. : de 20,59 at% (x=0) à 2,95 at% (x=0,75)).
  - Comportement attendu puisque Mg est remplacé par Zn.

3) Rôle du Fer (Fe) et de l'Oxygène (O)

- **Fe** :
  - Reste majoritaire (entre 19,66 at% et 46,45 at%), mais avec des variations non linéaires.
  - Pic à x = 0,625 (46,45 at%) → Possible surreprésentation locale
- **O** :
  - Pourcentages atomiques élevés (26–59 at%) :
    - Valeurs anormalement hautes (ex. 58,95 at% pour x=0,25) → Possible artefact de normalisation EDS.

Les résultats combinés de MEB et EDS (Tableau III.20) confirment que la substitution de Mg^{2+} par Zn^{2+} dans les nanoferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ induit :

1. **Une évolution microstructurale** :
   - Pour **x = 1 ($ZnFe_2O_4$)** : morphologie poreuse avec des grains faiblement agrégés, typique des spinelles à forte teneur en Zn.
   - Pour **x = 0 ($MgFe_2O_4$)** : transition vers des grains denses et compactes, corrélée à la diminution de Zn et à la redistribution cationique (d'après le Tableau III.16).

2. **Une transition compositionnelle** :
    - L'EDS (Tableau III.20) valide la stœchiométrie nominale, avec une augmentation systématique de Zn et une diminution de Mg pour x croissant, bien que des écarts locaux soient observés (ex. : sous-estimation de Zn à x=0,25).
    - La pureté de phase est attestée par l'absence de pics étrangers.
3. **Implications fonctionnelles** :
    - Ces réorganisations structurales (porosité, densité) et cationiques (désordre Mg/Zn/Fe) impactent directement :
        - **Le magnétisme** : via les interactions super-échange (Fe^{3+}-O-Fe^{3+}) modulées par la distribution des sites A/B.
        - **Les propriétés catalytiques/électriques** : liées à la densité des grains et à la mobilité électronique.
4. Une augmentation systématique de l'intensité des pics de Mg et une diminution correspondante des pics de Zn sont observées avec la diminution de x. Les signaux de Fe et O restent dominants dans tous les cas, tandis que l'absence de pics étrangers dans les spectres soutient la pureté de phase des échantillons.

En conclusion, cette étude multi techniques (DRX, MEB/EDS) établit un lien clair entre la substitution chimique, la microstructure et les propriétés physiques, ouvrant la voie à des ajustements ciblés pour des applications spécifiques

Tableau III.20 Masse et pourcentages atomiques de différents éléments de $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Éléments	Zn		$Zn_{0,25}$		$Zn_{0,375}$		$Zn_{0,625}$		$Zn_{0,75}$		Mg	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O K	16,517	26,108	32,00	58,95	33,40	53,79	18,50	43,73	25,4	54,26	32,30	55,22
Mg K	-	-	8,70	10,54	6,41	6,80	2,40	3,73	2,10	2,95	18,30	20,59
Fe K	46,246	20,942	48,90	25,81	42,62	19,66	68,6	46,45	54,70	33,47	49,40	24,19
Zn K	14,815	5,731	10,40	4,046	10,23	4,032	10,50	6,075	17,80	9,30	-	-

Conclusion

Dans ce chapitre, une étude approfondie de la caractérisation structurale, vibratoire, morphologique et magnétique de quatre systèmes de ferrites nanométriques à structure spinelle a été réalisée, à savoir :

($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$), avec (x= 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1) préparés par la méthode sol-gel auto-combustion. Ces systèmes ont été spécifiquement choisis en raison de la diversité de leurs propriétés chimiques et magnétiques, ce qui permet une compréhension plus approfondie de l'effet du remplacement ionique sur la structure des ferrites et leur comportement physique. Les résultats ont montré que le remplacement systématique des ions Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} et Co^{2+} dans les sites A du réseau spinelle entraîne des transformations significatives dans la structure cristalline, le comportement vibratoire et l'apparence de surface, ainsi que dans les propriétés magnétiques, comme confirmé par les techniques DRX, IRTF, Raman, MEB et VSM (la caractérisation magnétique par VSM n'a été réalisée que pour le système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$).

L'analyse par diffraction des rayons X a prouvé la formation d'une phase spinelle cubique pure dans toutes les compositions, avec des décalages mineurs dans les positions des pics cristallins et des variations dans les paramètres de la maille en raison des différences de rayons ioniques substitués et des masses des atomes. Les valeurs calculées du volume des cristaux – en utilisant l'équation de Scherrer – ont montré une corrélation claire avec le taux de substitution, où la présence de Co^{2+} a généralement contribué à améliorer le degré de cristallinité et à réduire les contraintes internes dans le réseau.

Quant à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), elle a révélé deux bandes d'adsorption distinctes, reflétant les vibrations d'étirement de la liaison métal-oxygène dans les sites tétraédriques et octaédriques, tandis que les décalages de ces bandes ont été interprétés comme le résultat de la redistribution des cations et de la variation de l'environnement de liaison local.

Les spectres Raman ont également montré une sensibilité claire aux changements structurels, avec une influence notable sur les modes A_{1g} et T_{2g} en fonction des proportions de substitution, ce qui reflète des changements dans l'énergie et la longueur des liaisons au sein du réseau en raison des différences de masse et de rayon ionique des cations.

Pour la morphologie de surface, les images MEB ont montré une diversité morphologique claire allant de particules irrégulières et poreuses à des agrégats plus réguliers et arrondis, ce qui reflète l'effet du type d'ion substituant et des conditions de préparation. Une bonne corrélation a été observée entre la taille cristalline déterminée par DRX et les dimensions des particules mesurées par microscopie, confirmant l'influence directe de la structure cristallographique sur la morphologie.

Quant aux propriétés magnétiques, l'analyse VSM, réalisée exclusivement sur la série

$Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, a mis en évidence des différences substantielles dans le comportement magnétique en fonction de la teneur en cobalt, où la substitution progressive des ions Mg^{2+} non magnétiques par des ions Co^{2+} magnétiques a contribué à renforcer l'ordre magnétique en intensifiant les interactions d'échange entre les sites A et B du réseau spinelle.

En général, ces résultats confirment que les propriétés des spinelles ferrites peuvent être modifiées de manière précise en contrôlant la composition des cations, chaque système montrant un comportement distinct reflétant une relation étroite entre la structure interne et la fonction externe.

Sur la base de ces caractéristiques structurelles et magnétiques, le chapitre suivant abordera l'étude de la performance appliquée de ces matériaux dans des domaines spécifiques tels que la dégradation du colorant AG25, la production d'hydrogène et certaines applications biologiques, dans le but d'évaluer leur efficacité dans des conditions opérationnelles.

Références du chapitre III

[1] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8

[2] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, S. Daoui, K. Sabri, A. Bouchama, A. Caglar, H. Kivrak, A. Addou, Magnesium-doped Cobalt ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) as high-performance catalysts for Hydrogen generation via $NaBH_4$ methanolysis, Mater Res Bull 189 (2025). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113461

[3] R.A. Young, D.B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, Applied Crystallography 15 (1982) 430–438. https://doi.org/10.1107/S002188988201231X

[4] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Hsin Yueh, (1986).

[5] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-0-471-47741-9

[6] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, Applied Crystallography 32 (1999) 36–50. https://doi.org/10.1107/S0021889898009856

[7] M. Pourzaki, R. Kavkhani, A. Kianvash, A. Hajalilou, Structure, magnetic and transmission characteristics of the Co substituted Mg ferrites synthesized via a standard ceramic route, Ceram Int 45 (2019) 5710–5716. M. Pourzaki, R. Kavkhani, A. Kianvash, A. Hajalilou, Structure, magnetic and transmission characteristics of the Co substituted Mg ferrites synthesized via a standard ceramic route, Ceram Int 45 (2019) 5710–5716. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.036

[8] J. Sharma, N. Sharma, P. Yadav, J. Parashar, P. Jadoun, V.K. Saxena, D. Bhatnagar, K.B. Sharma, Structural and magnetic properties of Mg substituted Co nanoferrites, in: AIP Conf Proc, AIP Publishing LLC, 2016: p. 050039. https://doi.org/10.1063/1.4947693

[9] Y. Wang, X. Liu, Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production Using Magnetic Recyclable CoFe2O4-Modified Transition-Metal Nanoparticles, ACS Appl Nano Mater 4 (2021) 11312–11320. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03067

[10] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N.S. Negi, P. Sharma, V. Sharma, Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route, J Alloys Compd 684 (2016) 569–581.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.200

[11] M. Ounacer, A. Essoumhi, M. Sajieddine, A. Razouk, A. Fnidiki, F. Richomme, J. Juraszek, S.M. Dubiel, M. Sahlaoui, Substitutional effect of Mg^{2+} on structural and magnetic properties of cobalt nanoferrite, Journal of Physics and Chemistry of Solids 148 (2021) 109687. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109687

[12] L. Néel, Structure cristalline et propriétés magnétiques, Bulletin de Minéralogie 77 (1954) 257–274. www.persee.fr/doc/bulmi_0037-9328_1954_num_77_1_4888

[13] A.A. Ati, Z. Othaman, A. Samavati, Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, J Mol Struct 1052 (2013) 177–182. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.08.040

[14] H. Malik, A. Mahmood, K. Mahmood, M.Y. Lodhi, M.F. Warsi, I. Shakir, H. Wahab, M. Asghar, M.A. Khan, Influence of cobalt substitution on the magnetic properties of zinc nanocrystals synthesized via micro-emulsion route, Ceram Int 40 (2014) 9439–9444. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.015

[15] P.S. Aghav, V.N. Dhage, M.L. Mane, D.R. Shengule, R.G. Dorik, K.M. Jadhav, Effect of aluminum substitution on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by sol–gel auto combustion process, Physica B Condens Matter 406 (2011) 4350–4354. https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.08.066

[16] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R.J. Joseyphus, A. Narayanasamy, Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed $CoFe_2O_4$ nanoparticles, Appl Phys Lett 83 (2003) 2862–2864. https://doi.org/10.1063/1.1616655

[17] G. Herzer, L.K. Varga, Exchange softening in nanocrystalline alloys, J Magn Magn Mater 215 (2000) 506. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00295-X

[18] G. Herzer, Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, Acta Mater 61 (2013) 718–734. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040

[19] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman spectroscopic study of magnetite ($FeFe_2O_4$): a new assignment for the vibrational spectrum, J Solid State Chem 174 (2003) 424–430. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9

Références du chapitre III

[20] P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V Narasimhan, Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of $CoFe_2O_4$, J Solid State Chem 184 (2011) 89–96. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.019

[21] J. Massoudi, M. Smari, K. Nouri, E. Dhahri, K. Khirouni, S. Bertaina, L. Bessais, E.K. Hlil, Magnetic and spectroscopic properties of Ni–Zn–Al ferrite spinel: from the nanoscale to microscale, RSC Adv 10 (2020) 34556–34580. DOI: 10.1039/D0RA05522K

[22] A. Ahlawat, V.G. Sathe, Raman study of $NiFe_2O_4$ nanoparticles, bulk and films: effect of laser power, Journal of Raman Spectroscopy 42 (2011) 1087–1094.

https://doi.org/10.1002/jrs.2791

[23] K.B. Modi, P.Y. Raval, S.J. Shah, C.R. Kathad, S. V Dulera, M. V Popat, K.B. Zankat, K.G. Saija, T.K. Pathak, N.H. Vasoya, Raman and Mossbauer spectroscopy and X-ray diffractometry studies on quenched Copper–Ferri–Aluminates, Inorg Chem 54 (2015) 1543–1555. https://doi.org/10.1021/ic502497a

[24] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian, Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials, Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in All Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and Also Brillouin and Rayleigh Scattering 38 (2007) 604–617. https://doi.org/10.1002/jrs.1684

[25] D. Varshney, K. Verma, A. Kumar, Substitutional effect on structural and magnetic properties of $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (A= Zn, Mg and x= 0.0, 0.5) ferrites, J Mol Struct 1006 (2011) 447–452. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.09.047

[26] S.W. Da Silva, F. Nakagomi, M.S. Silva, jr A. Franco, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais, Raman study of cations' distribution in $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research 14 (2012) 1–10. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0798-4

[27] R.D. Waldron, Infrared spectra of ferrites, Physical Review 99 (1955) 1727. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1727

[28] E.H. El-Ghazzawy, H.M.H. Zakaly, A.W. Alrowaily, S.A. Saafan, A. Ene, N.M. Abo-Aita, M.A. Darwish, D. Zhou, A.S. Atlam, Delving into the properties of nanostructured Mg ferrite and PEG composites: A comparative study on structure, electrical conductivity, and dielectric relaxation, Heliyon 9 (2023). DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e19745

Références du chapitre III

[29] Y.Q. Cheng, E. Ma, Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses, Prog Mater Sci 56 (2011) 379–473. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002

[30] S. Landi Jr, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, Solid State Commun 341 (2022) 114573. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573

[31] N.T. To Loan, N.T. Hien Lan, N.T. Thuy Hang, N. Quang Hai, D.T. Tu Anh, V. Thi Hau, L. Van Tan, T. Van Tran, $CoFe_2O_4$ nanomaterials: effect of annealing temperature on characterization, magnetic, photocatalytic, and photo-fenton properties, Processes 7 (2019) 885. https://doi.org/10.3390/pr7120885

[32] S. Rathinavel, D. Panda, A. Manikandan, Synthesis and characterization of $MgFe_2O_4$ and $MgFe_2O_4$/rGO nanocomposites for the photocatalytic degradation of methylene blue, Inorganic and Nano-Metal Chemistry 51 (2020) 210–217. https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1771590

[33] H.A. Weakliem, Optical spectra of Ni^{2+}, Co^{2+}, and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals, J Chem Phys 36 (1962) 2117–2140. https://doi.org/10.1063/1.1732840

[34] E. Hema, A. Manikandan, P. Karthika, S.A. Antony, B.R. Venkatraman, A novel synthesis of Zn^{2+}-doped $CoFe_2O_4$ spinel nanoparticles: structural, morphological, opto-magnetic and catalytic properties, J Supercond Nov Magn 28 (2015) 2539–2552. https://doi.org/10.1007/s10948-015-3054-1

[35] R. Srimathi, N.S. Rao, A. Merlin, R. Kiruthika, A. Selvaraj, O.H. Abdelkader, C.S. Dash, S. Revathi, A. Ahamed, J.R. Rajabathar, Investigation of structural, magnetic, optical and dielectric characteristics of Al-doped $MgFe_2O_4$ nanoparticles, Solid State Sci 159 (2025) 107761. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107761

[36] M.I. Arshad, I.M. Moussa, N. Amin, S. Mumtaz, Z. Munir, M.R. Saleem, M.S. Hasan, Effect of rare-earth ion Ho substitution on the structural, optical, and electrical properties of Mg-doped Cd-Co ferrites, Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB) 20 (2025). https://doi.org/10.15251/DJNB.2025.201.121

[37] R. Qindeel, N.H. Alonizan, Structural, dielectric and magnetic properties of cobalt-based spinel ferrites, Current Applied Physics 18 (2018) 519–525. https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.03.004

Références du chapitre III

[38] H. Chen, T. Li, Z. Xu, W. Wang, H. Wang, Oxidation of soot promoted by Fe-based spinel catalysts, Mater Res Express 9 (2022) 015502. DOI: 10.1088/2053-1591/ac3f5d

[39] F.C. Romeiro, N.S. Castro, L. Scolfaro, P.D. Borges, R.C. Lima, Theoretical and experimental study of effects of Co^{2+} doping on structural and electronic properties of ZnO, Journal of Physics and Chemistry of Solids 162 (2022) 110501. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110501

[40] S.F. Matar, A. Largeteau, G. Demazeau, $AMoO_4$ (A= Mg, Ni) molybdates: Phase stabilities, electronic structures and chemical bonding properties from first principles, Solid State Sci 12 (2010) 1779–1785. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.07.030

[41] A. Hassadee, T. Jutarosaga, W. Onreabroy, Effect of zinc substitution on structural and magnetic properties of cobalt ferrite, Procedia Eng 32 (2012) 597–602. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1314

[42] S. Yang, L. Sun, Q. Li, T. Xia, L. Huo, H. Zhao, Optimizing the eg occupancy of magnesium cobalt spinel oxides via Fe substitution to promote oxygen evolution reaction, J Alloys Compd 921 (2022) 166074. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166074

[43] V.D. Mote, Y.P. Purushotham, B.N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, Journal of Theoretical and Applied Physics 6 (2012) 6. https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6

[44] H. Chen, T. Li, Z. Xu, W. Wang, H. Wang, Oxidation of soot promoted by Fe-based spinel catalysts, Mater Res Express 9 (2022). https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac3f5d

[45] Y.K. Wakabayashi, Y. Nonaka, Y. Takeda, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, G. Shibata, A. Tanaka, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori, R. Nakane, Systematic study of the electronic structure and the magnetic properties of a few-nm-thick epitaxial $(Ni_{1-x}Co_x)Fe_2O_4$ (x = 0 − 1) layers grown on Al_2O_3 (111)/Si (111) using soft X-ray magnetic circular dichroism: effects of cation distribution, (2018). https://doi.org/10.48550/arXiv.1808.02624

[46] D. Fritsch, C. Ederer, Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$: A density functional theory study, Appl Phys Lett 99 (2011). https://doi.org/10.1063/1.3631676

[47] K.R. Sanchez-Lievanos, J.L. Stair, K.E. Knowles, Cation distribution in spinel ferrite nanocrystals: characterization, impact on their physical properties, and opportunities for synthetic control, Inorg Chem 60 (2021) 4291–4305. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00040

Références du chapitre III

[48] P.A. Vinosha, A. Manikandan, A.S.J. Ceicilia, A. Dinesh, G.F. Nirmala, A.C. Preetha, Y. Slimani, M.A. Almessiere, A. Baykal, B. Xavier, Review on recent advances of zinc substituted cobalt ferrite nanoparticles: Synthesis characterization and diverse applications, Ceram Int 47 (2021) 10512–10535. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.289

[49] A.I. Alharthi, E. Abdel-Fattah, J.S.J. Hargreaves, M.A. Alotaibi, I.U. Din, M.N. Al-Shalwi, Influence of Zn and Ni dopants on the physicochemical and activity patterns of $CoFe_2O_4$ derived catalysts for hydrogen production by catalytic cracking of methane, J Alloys Compd 938 (2023) 168437. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168437

[50] M.P. Ghosh, R. Sonkar, G. Phukan, J.P. Borah, D. Chowdhury, Cobalt ion-incorporated nanocrystalline spinel cubic zinc ferrite for targeted magnetic hyperthermia and sensing applications, RSC Adv 15 (2025) 12964–12981. DOI: 10.1039/D5RA01897H

[51] A. Szatmari, R. Bortnic, G. Souca, R. Hirian, L. Barbu-Tudoran, F. Nekvapil, C. Iacovita, E. Burzo, R. Dudric, R. Tetean, The influence of Zn substitution on physical properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles, Nanomaterials 13 (2022) 189. https://doi.org/10.3390/nano13010189

[52] D. Ung, Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés. Thèse de doctorat. Université Paris-Diderot-Paris VI. (2005). https://theses.hal.science/tel-00202393v1

[53] G. Pia, L. Casnedi, M. Ionta, U. Sanna, On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method, Ceram Int 41 (2015) 11097–11105. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.05.057

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles Pour Production d'hydrogène

Chapitre IV : Fonctionnalisation des nanoferrites spinelles pour la production d'hydrogène

Introduction

La croissance rapide de l'économie mondiale et l'industrialisation accélérée ont soulevé des inquiétudes concernant l'épuisement des ressources et les impacts du changement climatique [1,2]. Malgré ces défis environnementaux, les combustibles fossiles restent la principale source d'énergie dans le monde [3–6], soulignant l'urgence de développer des alternatives durables.

L'hydrogène est apparu comme un candidat prometteur en raison de sa polyvalence et de son efficacité, bien que son adoption généralisée soit entravée par des limitations de stockage dues à sa faible densité volumique à l'état gazeux [6]. Parmi les méthodes de production d'hydrogène, la décomposition du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) a suscité une attention significative en raison de sa capacité à générer de grandes quantités d'hydrogène dans des conditions douces. L'efficacité de ce processus repose fortement sur le système catalytique utilisé, ce qui pousse la recherche à identifier des catalyseurs optimaux avec des propriétés de performance supérieures [7].

IV.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique

L'hydrogène constitue un vecteur énergétique prometteur qui libère son énergie principalement par combustion ou via des procédés électrochimiques. Bien que cet élément soit extrêmement abondant dans l'univers, il se trouve principalement sous forme combinée dans les molécules d'eau et les hydrocarbures sur terre.

Ses principaux atouts résident dans :

- Sa haute densité énergétique (environ 3 fois supérieure à celle des hydrocarbures)
- Son caractère renouvelable lorsqu'il est produit par électrolyse de l'eau
- Son bilan environnemental favorable, sa combustion ne générant que de l'eau

Ces propriétés en font une alternative intéressante aux énergies fossiles, particulièrement dans les domaines de la mobilité durable et du stockage d'énergie intermittente. Son utilisation massive dépend cependant du développement de méthodes de production décarbonées et de solutions de stockage efficaces [8]. De plus, l'hydrogène peut être réutilisé pour générer de l'énergie, contribuant ainsi à la préservation des sources d'énergie primaires. Les émissions associées à l'hydrogène sont extrêmement faibles, ce qui minimise son impact environnemental. Cependant, la purification de l'hydrogène, souvent difficile à obtenir sous forme pure dans la nature, engendre des coûts élevés. La production d'hydrogène peut être réalisée à partir de plusieurs sources d'énergie, ce qui justifie son inclusion dans des systèmes de codage couleur [8].

Le processus de production d'hydrogène vert, réalisé par électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité issue de sources renouvelables, entraîne des émissions de gaz à effet de serre quasi nulles, le positionnant comme une solution énergétique d'avenir. Bien que l'électrolyse puisse entraîner une perte d'environ 30 % de l'énergie consommée, l'hydrogène vert présente de nombreux avantages, notamment la réduction de la pollution de l'air et la création d'emplois [9–11]. Parallèlement, l'hydrogène jaune, dont les émissions sont également proches de zéro, est obtenu grâce à l'énergie nucléaire. En revanche, l'hydrogène bleu, produit par reformage du méthane, engendre des émissions plus élevées. Quant à l'hydrogène turquoise, issu de la pyrolyse, il est caractérisé par de faibles émissions, bien que son utilisation soit encore en phase expérimentale. Enfin, l'hydrogène gris, obtenu par reformage à la vapeur du méthane à partir de gaz naturel ou par gazéification du charbon, est nocif en raison de ses émissions de gaz à effet de serre [12].

IV.2 Les méthodes de production de l'hydrogène

L'hydrogène est produit à l'aide de plusieurs méthodes basées sur différentes sources d'énergie, qu'il s'agisse de combustibles fossiles ou de sources d'énergie renouvelables, ou encore par l'utilisation de techniques biologiques et chimiques. Cela inclut des processus complexes visant à extraire l'hydrogène des composés qui le contiennent, tels que l'eau et le gaz naturel [13].

- **Pyrolyse à la vapeur du gaz naturel**

Environ 97 % de la production mondiale d'hydrogène se fait par pyrolyse à la vapeur du gaz naturel ou d'autres sources de combustible. Dans ce processus, le gaz naturel est mélangé à de la vapeur d'eau à des températures et des pressions élevées pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone [14].

- **Gazéification partielle du charbon**

Cette méthode est basée sur la gazéification, où le charbon ou la biomasse est gazéifié en utilisant de l'oxygène et de la vapeur d'eau, produisant de l'hydrogène comme l'un des produits de la réaction. Cette méthode est utile pour réutiliser des ressources non renouvelables, mais elle est confrontée à des problèmes environnementaux en raison des émissions de dioxyde de carbone [15,16].

- **Électrolyse de l'eau**

L'électricité est utilisée pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. Cette électricité peut être obtenue à partir de sources renouvelables (telles que l'énergie solaire ou éolienne) ou du réseau

électrique conventionnel. L'électrolyse est une méthode propre, puisque le seul sous-produit est l'oxygène.

- **Photolyse et décomposition thermique**

L'énergie solaire peut être utilisée directement pour séparer les molécules d'eau par les processus de photolyse ou de pyrolyse. Dans la photolyse, les molécules d'eau sont catalysées pour se décomposer à l'aide de la lumière du soleil, tandis que dans la pyrolyse, l'eau est chauffée à des températures élevées pour séparer ses composants.

- **Production biologique**

Certains organismes, tels que les algues et les bactéries, peuvent produire naturellement de l'hydrogène au cours de la fermentation ou de la photosynthèse. Cette méthode est respectueuse de l'environnement, mais elle est actuellement limitée en raison de sa faible productivité et du coût élevé d'une mise en œuvre à grande échelle [17].

- **Analyse chimique à l'aide d'hydrures métalliques**

Des composés tels que le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) sont utilisés pour produire de l'hydrogène par réaction avec l'eau ou le méthanol. Cette technologie est prometteuse car elle offre un moyen sûr de transporter et de stocker efficacement l'hydrogène [18].

IV.3 Utilisations de l'hydrogène

Ses utilisations couvrent plusieurs domaines clés, tels que :

- **Utilisation comme carburant**

L'hydrogène est un combustible propre, qui ne libère que de l'eau comme sous-produit lorsqu'il brûle. Les piles à combustible à hydrogène sont utilisées dans les véhicules électriques et les avions, contribuant ainsi à la réduction des émissions de carbone [18]

- **Production d'électricité**

Il peut être utilisé comme source d'énergie électrique grâce aux piles à combustible, où l'énergie chimique est convertie en électricité directement sans combustion. Cette technologie est utilisée dans diverses applications, notamment la production d'électricité stationnaire et les transports [19]

- **Applications industrielles**

L'hydrogène est utilisé dans des processus industriels, telle que la production d'ammoniac, où il constitue une matière première essentielle. L'ammoniac qui en résulte est utilisé dans la fabrication d'engrais, ce qui contribue à stimuler la production agricole [20].

- **Les carburants dans les transports**

Il est utilisé comme carburant dans les transports, en particulier dans les véhicules à hydrogène, favorisant une option écologique pour les transports terrestres et maritimes. Il peut également être utilisé dans les trains et les avions, ce qui constitue une solution potentielle aux problèmes environnementaux liés aux transports.

- **Production de chaleur**

Les technologies de combustion de l'hydrogène sont utilisées pour produire de la chaleur pour les habitations et les usines. L'hydrogène est une alternative potentielle au gaz naturel, qui peut réduire les émissions de gaz à effet de serre.

IV.4 Stockage de l'hydrogène

L'optimisation des systèmes de stockage représente une pierre angulaire dans la chaîne de valeur de l'hydrogène-énergie. Parmi les technologies actuellement disponibles, on distingue principalement :

- **Stockage à haute pression**

Il s'agit de l'une des méthodes traditionnelles de stockage de l'hydrogène. Il s'agit de comprimer l'hydrogène gazeux à des niveaux élevés, ce qui minimise le volume du gaz stocké. Toutefois, ce processus nécessite un équipement spécialisé et se heurte à des problèmes physiques liés à la sécurité et à l'efficacité.

- **Stockage par liquéfaction**

Cette méthode consiste à convertir l'hydrogène à l'état liquide en le refroidissant à très basse température. Cette forme de stockage est plus efficace que le stockage gazeux en termes de densité énergétique, mais nécessite des technologies avancées pour maintenir les basses températures.

- **Le stockage chimique**

Il s'agit de stocker l'hydrogène sous forme de composés chimiques tels que les hydrures (MH_n).

Ces composés comprennent :

- L'hydrure de sodium (NaH)
- L'hydrure de lithium (LiH)
- L'hydrure de calcium (CaH_2)
- L'hydrure de magnésium (MgH_2).

Ces composés ont une grande capacité de stockage de l'hydrogène et sont stables à température ambiante [21].

- **Stockage par adsorption/absorption**

Cette méthode consiste à utiliser des matériaux poreux pour adsorber l'hydrogène qui peut être stocké dans des matériaux tels que le carbone poreux ou les hydrures métalliques, ce qui permet d'augmenter la densité énergétique, tandis que les hydrures métalliques les absorbent chimiquement dans leur structure.

- **Matériaux organiques**

Certaines études portent sur l'utilisation de composés organiques comme moyen de stockage de l'hydrogène. Il peut être libéré de ces composés par des réactions chimiques spécifiques, ce qui permet un stockage efficace de l'énergie [22–24].

IV.5 Utilisation des nanoferrites dans la production d'hydrogène

Les nanoferrites de type spinelle ont montré un grand potentiel pour améliorer ce processus en raison de leurs propriétés structurelles et magnétiques uniques, ainsi que de leur grande surface spécifique, qui contribue à leur efficacité catalytique exceptionnelle[7,25–27].

Ce chapitre étudie la production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium, en mettant l'accent sur l'optimisation des performances catalytiques de différents nanoferrites spinelles. Parmi les catalyseurs examinés figurent :

Le nanoferrite spinelle de cobalt dopé au magnésium ($Mg_{1-x}CoxFe_2O_4$),

Le nanoferrite spinelle de cobalt dopé au nickel ($Ni_{1-x}CoxFe_2O_4$),

Le nanoferrite spinelle de cobalt dopé au zinc ($Zn_{1-x}CoxFe_2O_4$),

Le nanoferrite spinelle de cobalt dopé au magnésium ($Mg_{1-x}CoxFe_2O_4$), avec des valeurs de (x : 0; 0,25 ; 0,375; 0,625; 0,75 et 1).

L'étude porte sur l'influence de paramètres clés tels que la concentration en méthanol, la quantité de $NaBH_4$, la masse de catalyseur et la température de réaction sur le rendement en hydrogène. De plus, les énergies d'activation de chaque système catalytique seront déterminées, afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et d'optimiser l'efficacité du procédé de production d'hydrogène.

IV.6 Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$)

Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) est un composé prometteur dans les systèmes de stockage et de transport de l'hydrogène en raison de ses multiples avantages, tels que son absence d'inflammabilité ou de volatilité et son aptitude à être utilisé à basse température, ce qui en fait une option respectueuse de l'environnement [21,28]. Son hydrolyse produit du $NaBO_2$, un composé recyclable, mais sa faible solubilité dans l'eau peut entraîner son accumulation sur la surface du catalyseur, réduisant ainsi l'activité catalytique. En revanche, la méthanolyse du $NaBH_4$ constitue une meilleure alternative, car le sous-produit est soluble dans le méthanol, ce qui améliore la vitesse de réaction et permet de fonctionner à basse température [29]. Le $NaBH_4$ est utilisé comme carburant direct dans les piles à combustible à borohydrure direct (Direct Borohydride Fuel Cells, DBFCs), offrant une densité énergétique élevée. Il est également prometteur pour les piles à combustible à carburant liquide direct (Direct Liquid Fuel Cells, DLFCs), qui utilisent du carburant liquide au lieu de l'hydrogène, comme dans les piles à combustible à membrane d'échange de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) [30–32]. La production d'hydrogène par méthanolyse du $NaBH_4$ s'effectue via un mécanisme réactionnel impliquant plusieurs étapes, dont les équations principales sont les suivantes [33] :

$$\mathbf{NaBH_4 + 4CH_3OH \rightarrow NaB(OCH_3)_4 + 4H_2} \quad \textbf{(Eq.IV.1)}$$

$$\mathbf{NaBH_4 \leftrightarrow Na^+ + BH_4^-} \quad \textbf{(Eq.IV.2)}$$

$$\mathbf{BH_4^- + H^+ \leftrightarrow BH_3 + H_2} \quad \textbf{(Eq.IV.3)}$$

$$\mathbf{BH_3 + 3CH_3OH \rightarrow B(CH_3O)_3 + 3H_2} \quad \textbf{(Eq.IV.4)}$$

$$\mathbf{B(CH_3O)_3 + CH_3OH \leftrightarrow B(CH_3O)_4^- + H^+} \quad \textbf{(Eq.IV.5)}$$

$$\mathbf{4B(CH_3O)_4^- + 2H^+ + 7H_2O \leftrightarrow B_4O_7^{-2} + 16CH_3OH} \quad \textbf{(Eq.IV.6)}$$

Le processus de déshydrogénation des hydrures chimiques nécessite l'utilisation de catalyseurs, généralement obtenus par réduction directe de sels métalliques pour activer la réaction [34–36].

IV.7 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$)

Le taux de production d'hydrogène à partir du borohydrure de sodium par décomposition du méthanol est très lent en l'absence de catalyseur [37]. Par conséquent, l'utilisation de catalyseurs devient essentielle pour améliorer l'efficacité de cette réaction [38]. L'utilisation d'une variété de matériaux aux structures différentes en tant que catalyseurs a été documentée, de nombreux d'entre eux présentant des caractéristiques métalliques et des techniques de réduction directe des sels sont largement appliquées dans ce contexte [35,39].

Des structures catalytiques comprenant des métaux nobles, des métaux de transition et des matériaux non métalliques ont été développées. Toutefois, les coûts élevés des catalyseurs métalliques ont incité les chercheurs à explorer l'utilisation de matériaux de support afin d'améliorer la performance catalytique [40,41]. L'objectif de ces matériaux est d'augmenter la surface du catalyseur, ce qui contribue à accélérer l'activité catalytique et à accroître l'efficacité de la réaction. Les nanoferrites spinelles représentent des alternatives prometteuses dans ce domaine, en raison de leur haute efficacité, de leur sélectivité améliorée et de leur capacité à résister aux impuretés. Ces matériaux se caractérisent par des propriétés ferromagnétiques et une stabilité chimique élevée, facilitant ainsi leur récupération et leur réutilisation, tout en améliorant leur compatibilité avec les applications industrielles [42–45]. Grâce à leur grande surface, ces matériaux constituent des alternatives durables aux catalyseurs traditionnels, favorisant efficacement les interactions avec les réactifs. La catalyse nanométrique vise à améliorer la performance et la fiabilité des technologies utilisées pour la production d'hydrogène [46]. Malgré quelques succès limités dans ce domaine, les nanoferrites n'ont pas encore atteint des performances optimales, ce qui nécessite une exploration supplémentaire de leurs capacités catalytiques. Ces matériaux présentent plusieurs caractéristiques, telles que le ferromagnétisme, la biocompatibilité et la stabilité chimique [47–51]

Cette étude explore l'application des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ (avec x variant de 0 à 1) comme catalyseurs pour la production d'hydrogène via la décomposition du borohydrure de sodium en milieu méthanolique. Elle représente une étape vers le développement de solutions catalytiques plus efficaces qui contribuent à soutenir la transition vers des sources d'énergie renouvelables et durables.

Un protocole expérimental standardisé a permis de quantifier et comparer rigoureusement la capacité de chaque catalyseur à accélérer la libération d'hydrogène lors de la méthanolyse du $NaBH_4$.

L'analyse cinétique de la production de H_2 a été réalisée en déterminant le taux de production (r), calculé selon la relation [52–54]:

$$\mathbf{r = \frac{V}{t.m_{cat}}} \qquad \textbf{(Eq.IV.7)}$$

où :

- **V** représente le volume d'hydrogène produit
- $\mathbf{m_{cat}}$ correspond à la masse de catalyseur utilisée
- **t** indique le temps de réaction

Cette approche quantitative permet de corréler directement les propriétés des catalyseurs (telles que leur surface active, leur composition ou leur structure) avec leur activité catalytique dans la décomposition du $NaBH_4$. Concrètement, les taux de production d'hydrogène (r) ont été déterminés en calculant la pente des courbes cinétiques [$V(H_2) = f(t)$], reflétant ainsi l'évolution du volume de gaz produit en fonction du temps.

IV.8 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Les performances catalytiques de la série $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1) ont été testées pour la production d'hydrogène via la décomposition du $NaBH_4$ en milieu méthanolique. La Figure III.1 présente des taux de production d'hydrogène (HGR = t/V) significativement différents selon la teneur en cobalt (x) **:**

- $CoFe_2O_4$ (x=1) : 8282,16 mL/(min.g_{cat}) (activité maximale).
- $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: 8440,92 mL/(min.$g_{cat}$) (optimum observé).
- $Mg_{0,375}Co_{0,625}$ Fe_2O_4: 7817,36 mL/(min.g_{cat}).
- $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$: 6948,96 mL/(min.$g_{cat}$).
- $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: 6945,00 mL/(min.g_{cat}).
- $MgFe_2O_4$ (x=0) : 6756,48 mL/(min.g_{cat}) (activité minimale).

- Ces résultats démontrent une corrélation nette entre la teneur en cobalt et l'activité catalytique, avec un optimum pour x=0,75.

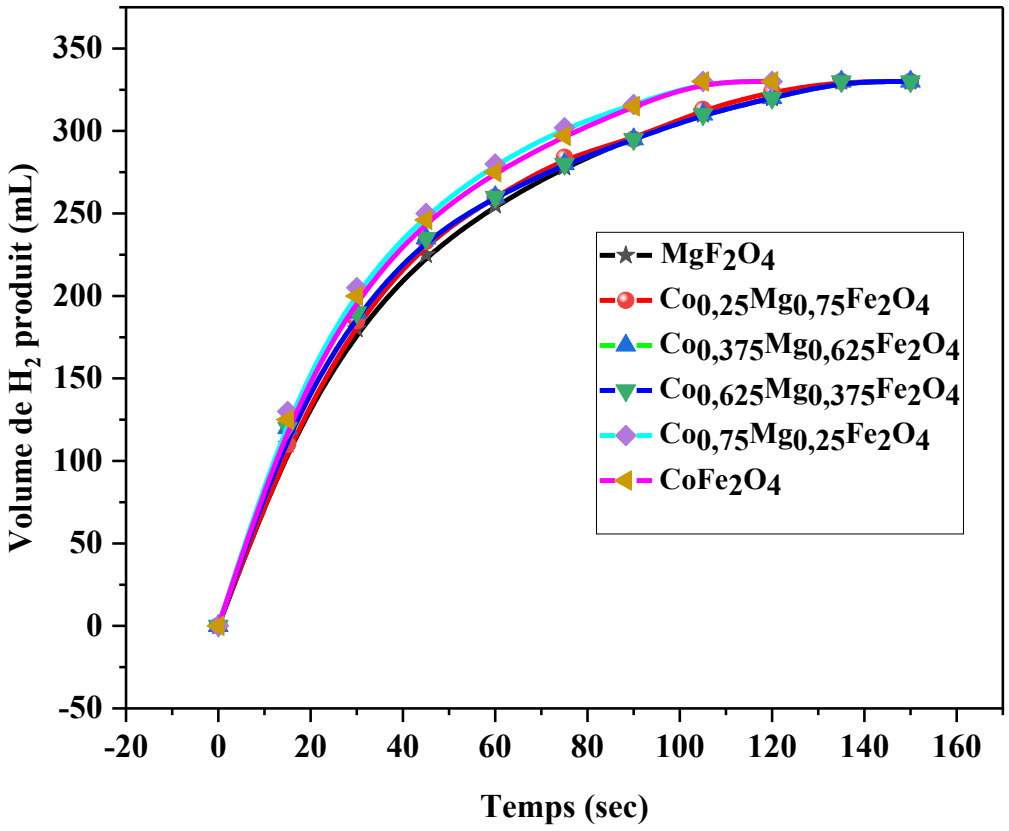

Figure IV.1 Production d'hydrogène à partir de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur des catalyseurs synthétisés à différents rapports molaires.

L'analyse des résultats révèle une performance catalytique optimale pour le composé $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, atteignant un taux de production d'hydrogène maximal de 8440,92 mL/(min.g_{cat}). Cette performance pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs :

- **Optimisation structurale**

La composition spécifique (25% Mg - 75% Co) crée une structure spinelle particulièrement stable.

- **Equilibre stœchiométrique**

Il favorise une distribution homogène des sites métalliques actifs Une synergie optimale entre les centres Co^{2+}/Co^{3+}.

  - Une stabilité accrue du réseau cristallin.

- **Mécanisme réactionnel**

La présence majoritaire de cobalt (75%) permet :

  - Un transfert d'électrons plus efficace lors de la décomposition du $NaBH_4$.
  - Une activation optimale des liaisons B-H.
  - Une désorption rapide des produits de réaction.

- **Relation composition-activité**

La corrélation observée entre la teneur en cobalt et l'activité catalytique (de 6756,48 à 8440,92 $mL/(min \cdot g_{cat})$) suggère fortement que :

- Les sites cobalt sont les centres actifs principaux de la réaction.
- Le magnésium joue un rôle de promoteur structural plutôt que catalytique.
- L'effet promoteur atteint un optimum à x=0,75 avant de décliner.

- **Interprétation avancée**

Cette tendance rejoint les observations récentes de Zhang et al, 2023) [55] sur les systèmes analogues, où :

- Un excès de cobalt (x>0,8) entraîne la formation de phases parasites (Co_3O_4)
- Une carence en cobalt (x<0,5) limite la densité de sites actifs.
- La présence de magnésium stabilise la structure sans bloquer les sites actifs.

On peut affirmer que le catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ représente donc un compromis optimal entre la densité de sites actifs (cobalt), la stabilité structurale (magnésium) et l'efficacité redox (équilibre Co^{2+}/Co^{3+}).

Cette étude démontre l'importance du contrôle précis de la composition dans la conception de catalyseurs à base de ferrites pour la production d'hydrogène.

Les variations de performance du catalyseur sont le résultat de changements dans sa composition chimique, ses propriétés structurelles et magnétiques, qui peuvent influencer l'équilibre des sites actifs de la réaction et, par conséquent, l'efficacité du catalyseur dans la production d'hydrogène. La taille des particules joue un rôle essentiel dans la détermination de l'efficacité des catalyseurs hétérogènes, car elle a un impact direct sur la surface et le nombre de sites actifs disponibles pour les réactions catalytiques.[56].

Dans le contexte de la méthanolyse $NaBH_4$, les tailles de particules plus petites des catalyseurs $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ améliorent l'interaction entre la surface du catalyseur et les réactifs ($NaBH_4$ et méthanol), facilitant des taux de réaction plus rapides. Plus précisément, la taille fine des particules permet une décomposition plus efficace de la molécule $NaBH_4$, conduisant à la libération rapide de gaz hydrogène [56] Ceci est cohérent avec le principe selon lequel une surface plus élevée permet à davantage de molécules réactives d'interagir simultanément avec les sites actifs du catalyseur, favorisant une génération efficace d'hydrogène [57]. De plus, la réduction de la taille des particules augmente non seulement la surface mais améliore également le transfert de masse des réactifs vers les sites actifs du catalyseur, réduisant ainsi les limitations de diffusion. Cela garantit que les réactifs, en particulier $NaBH_4$ et le méthanol, sont plus facilement accessibles aux sites actifs, ce qui améliore la cinétique de production d'hydrogène, De plus, les particules plus petites devraient présenter une énergie de surface plus élevée, ce qui pourrait conduire à la formation de davantage de sites défectueux ou d'irrégularités de surface. Ces défauts et irrégularités servent de sites actifs supplémentaires, améliorant encore l'activité catalytique. L'analyse MEB confirme que l'activité catalytique des $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ dépend fortement de leur morphologie et de leur taille particulaire. Les catalyseurs à plus fines particules présentent des performances supérieures, grâce à leur surface développée et à la densité accrue de sites actifs disponibles. La taille des particules d'un catalyseur est un facteur déterminant de son activité catalytique, car elle a un impact direct sur la surface disponible pour les réactions catalytiques. Dans le cas des nanoferrites de cobalt dopé au Mg, des particules plus petites offrent une surface plus grande, augmentant le nombre de sites actifs pour des réactions comme la méthanolyse du $NaBH_4$.

Les particules plus petites exposent davantage d'atomes de surface, améliorant l'interaction entre le catalyseur et les réactifs, en particulier le $NaBH_4$ et le méthanol, facilitant ainsi une génération d'hydrogène plus rapide. Comme le montre l'analyse DRX, l'introduction d'ions Mg^{2+}, qui

possèdent un rayon ionique plus petit que Co^{2+}, induit une contraction du réseau, réduisant la taille des particules du système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Cette modification du réseau influence également la structure électronique du catalyseur, en particulier la bande interdite.

La réduction de la taille des particules permet non seulement d'obtenir une surface plus élevée, mais entraîne également des effets de confinement quantique, qui peuvent altérer les propriétés électroniques [58], y compris la bande interdite de ces nanoferrites qui varie généralement entre 1,85 et 2,38 eV, ce qui leur permet d'absorber la lumière visible et de générer des paires électron-trou (e^-/h^+). Lorsqu'ils sont exposés à la lumière, les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction, laissant derrière eux des trous dans la bande de valence. Ce processus génère des paires électron-trou, qui sont essentielles pour initier les réactions catalytiques impliquées dans la production d'hydrogène. En présence de $NaBH_4$ et de méthanol, les électrons de la bande de conduction (CB) des nanoferrites de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ peuvent réduire les ions hydrogène (H^+) en hydrogène moléculaire (H_2), tandis que les trous de la bande de valence (VB) peuvent participer à l'oxydation du méthanol ou du $NaBH_4$, améliorant ainsi la vitesse de réaction globale. Les particules plus petites de ces catalyseurs garantissent que les paires électron-trou sont générées plus près de la surface, ce qui réduit la probabilité de recombinaison et rend les porteurs de charge plus disponibles pour les réactions catalytiques. Cela augmente considérablement le taux de génération d'hydrogène (HGR). Par exemple, le catalyseur avec le dopage optimal en Mg, $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, présentait une bande interdite (E_g = 2,08 eV) qui permettait une absorption efficace de la lumière visible, facilitant une production améliorée d'hydrogène par méthanolyse. De plus, la réduction de la taille des particules induite par le dopage améliore également l'efficacité de séparation des charges en réduisant le taux de recombinaison électron-trou, ce qui garantit que davantage de porteurs de charge sont disponibles pour participer aux réactions redox requises pour la méthanolyse de $NaBH_4$ [59] . En conséquence, le processus de production d'hydrogène est considérablement accéléré. En plus des propriétés physiques et électroniques, les propriétés magnétiques des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, comme l'indique l'analyse VSM, jouent également un rôle dans l'amélioration des performances catalytiques. Les propriétés magnétiques peuvent faciliter la séparation et la récupération du catalyseur après la réaction, améliorant encore la réutilisabilité et l'efficacité du catalyseur dans les applications pratiques.

Une étude systématique des paramètres affectant le HGR a été menée avec le catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, sélectionné pour sa capacité exceptionnelle à générer de l'hydrogène.

IV.7.1 Effet de la quantité de méthanol

L'impact du volume de méthanol sur l'efficacité du catalyseur a été étudié pour des volumes de 2, 4, 6, 8 et 10 mL. Les autres paramètres ont été maintenus constants (0,05 g de catalyseur, 1,25 % de $NaBH_4$ et température de 30°C). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.2.

Les valeurs enregistrées étaient de 1309,8 mL/(min.g_{cat}), 3462,72 mL/(min.g_{cat}), 4437,72 mL/(min.g_{cat}), 5043,24 mL/(min.g_{cat}) et 8440,92 mL/(min.g_{cat}) pour des volumes de méthanol de 2, 4, 6, 8 et 10 mL respectivement. Ces résultats montrent une augmentation progressive du HGR avec l'augmentation du volume de méthanol, atteignant un maximum observé à 10 mL de méthanol. Selon la réaction de méthanolyse, une plus grande quantité de méthanol fournit plus de sites de réaction, favorisant ainsi une réaction plus rapide et plus complète entre le méthanol et $NaBH_4$.

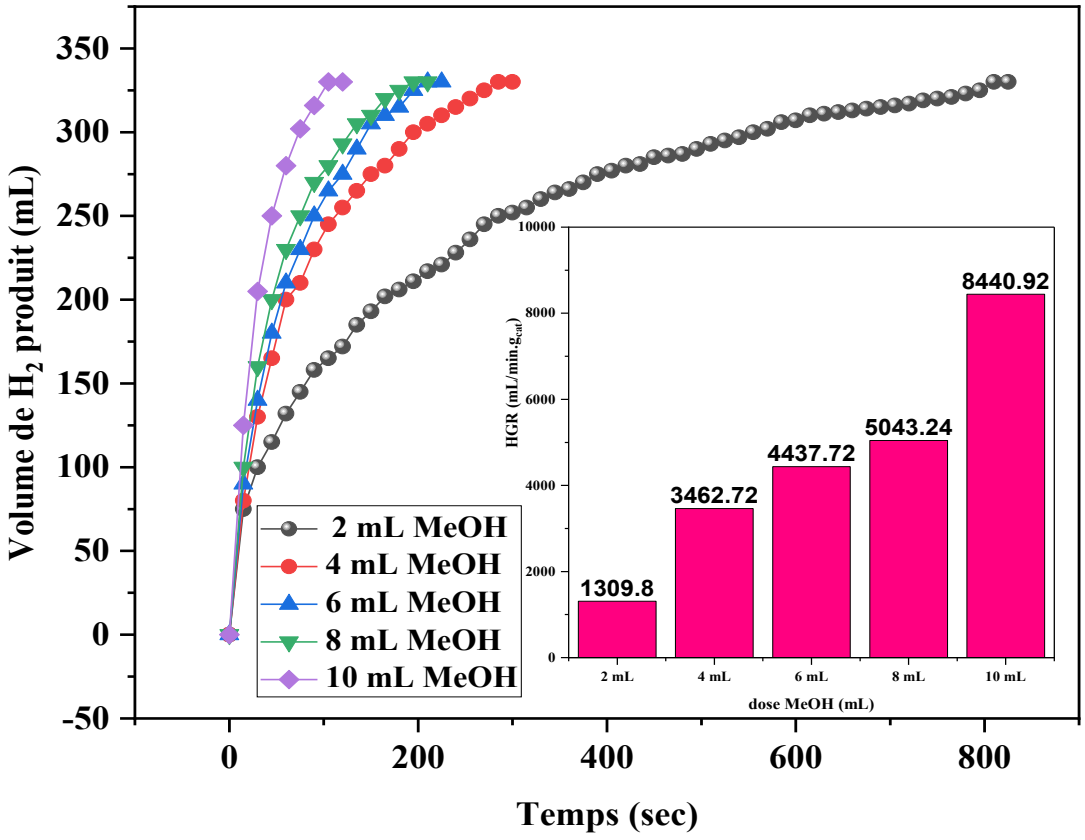

Figure IV.2 Effet de la quantité de méthanol sur la génération d'hydrogène lors de la méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) catalysée par $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

IV.7.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$

La figure IV.3 montre le volume d'hydrogène produit en faisant varier la concentration en $NaBH_4$ de 0,5%, 1, 1,25 à 1,5 %. Les autres paramètres ont été maintenus constants (température à 30°C, 0,05 g de catalyseur et 10 mL de méthanol).

Les résultats révèlent une augmentation significative du taux de production d'hydrogène (HGR) de 4731,36 à 9609 mL/(min.g_{cat}) lorsque la concentration en $NaBH_4$ passe de 0,5% à 1,5%, démontrant une dépendance positive marquée entre la concentration du réactif et l'activité catalytique. Cette progression linéaire suggère que le processus reste contrôlé par la disponibilité du réactif dans cette plage de concentration, sans atteindre de limitation par saturation des sites actifs. Des travaux ont montré qu'une augmentation de la concentration en $NaBH_4$ entraîne une augmentation de la viscosité de la solution, ce qui entrave le transfert de masse du $NaBH_4$ vers la surface du catalyseur. En outre, l'alcalinité plus élevée associée à des concentrations accrues de $NaBH_4$ réduit la disponibilité des groupes fonctionnels de surface, en particulier dans les régions acides, ce qui se traduit finalement par une vitesse de réaction plus lente [60].

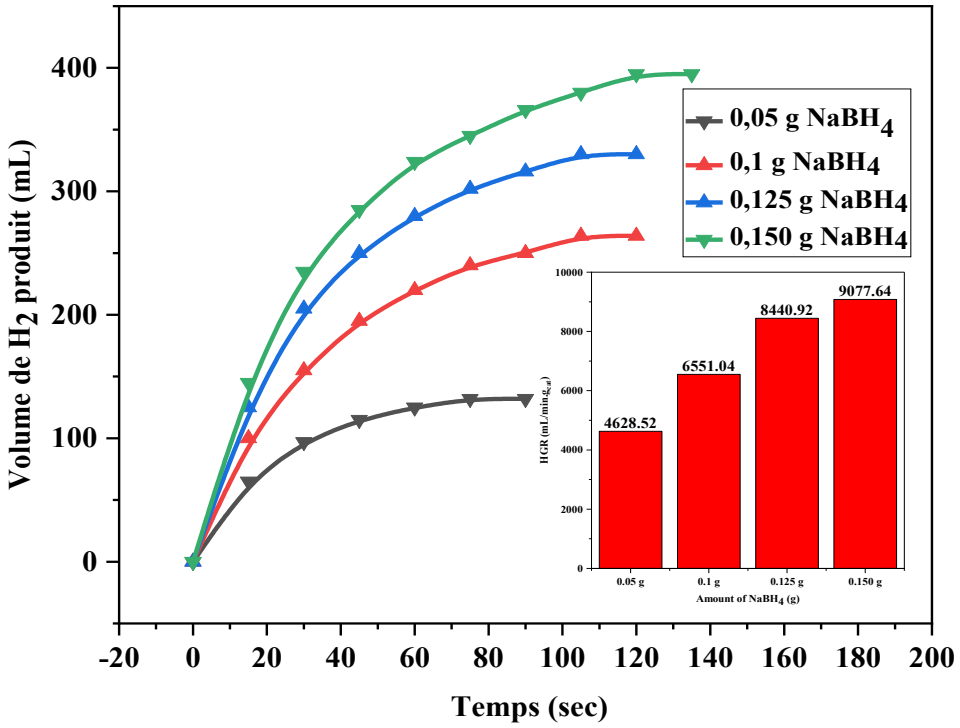

Figure IV.3 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ par $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

IV.7.3 Effet de la quantité de catalyseur

L'effet de la masse du catalyseur sur la production d'hydrogène a été étudié en utilisant des quantités allant de 0,025 à 0,25g, tandis que les autres paramètres sont restés constants (température de 30°C, 1,25 % de $NaBH_4$ et 10 mL de méthanol). Les résultats présentés dans la figure IV.4 montrent qu'une augmentation de la dose du catalyseur facilite et accélère la réaction en réduisant le temps nécessaire à son achèvement. Cependant, l'observation d'une valeur initiale plus élevée de HGR avec une quantité de catalyseur de 0,025 g (12917,04 mL/min.g_{cat}) peut s'expliquer en divisant la valeur du taux de HGR par la quantité de catalyseur.

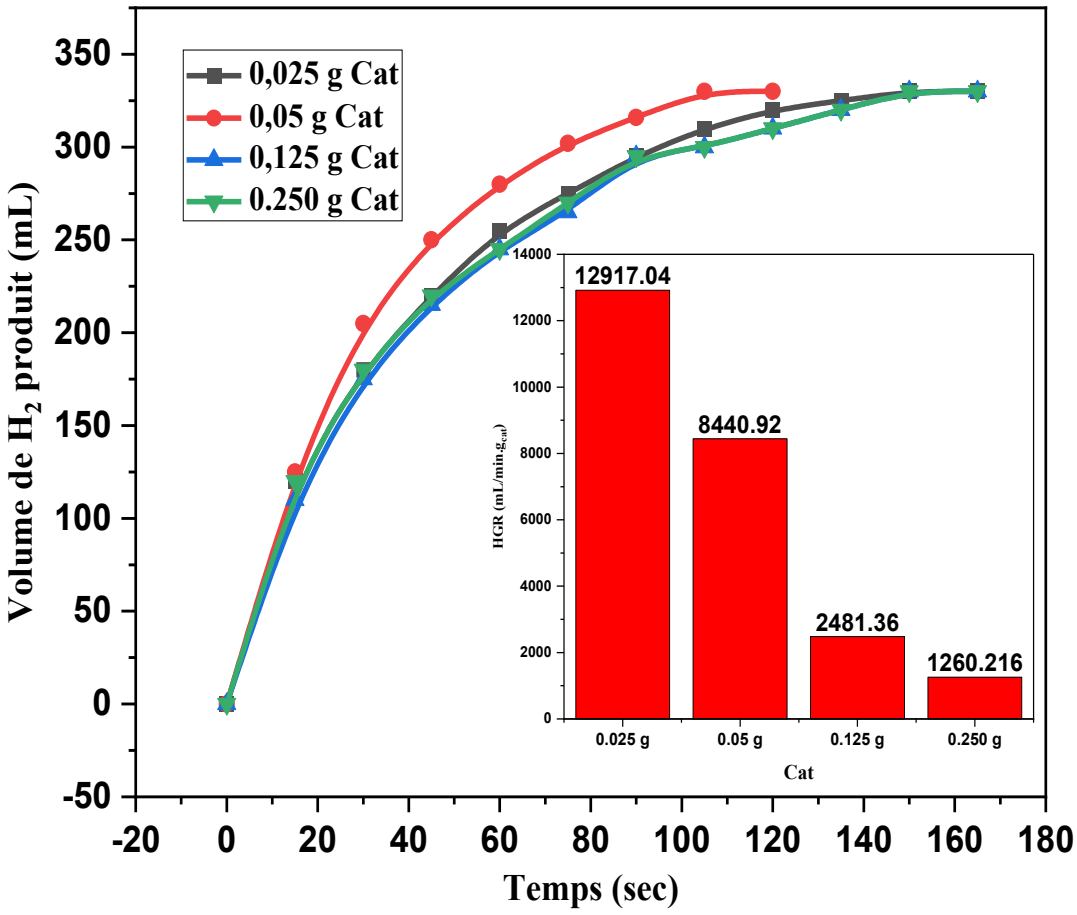

Figure IV.4 Effet de la quantité de catalyseur sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur le catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

IV.7.4 Effet de la température

L'impact de la température sur le taux de production d'hydrogène a été étudié dans des solutions contenant 1,25 % de $NaBH_4$, 0,05 g de catalyseur et 10 mL de méthanol à des températures allant de 25°C à 60°C. L'analyse de la figure IV.5 révèle une sensibilité thermique marquée du système catalytique, avec un HGR multiplié par 2,4 entre 25°C (3326,88 mL/min.g_{cat}) et 60°C (19158 mL/min.g_{cat}), caractéristique d'un processus activé thermiquement.

L'augmentation du taux de production d'hydrogène avec l'augmentation de la température peut être attribuée à plusieurs facteurs : des températures plus élevées accélèrent les réactions chimiques, y compris la méthanolyse du borohydrure de sodium, ce qui favorise une décomposition plus rapide du borohydrure de sodium et la libération d'hydrogène. De plus, des températures plus élevées augmentent la mobilité des molécules en solution, favorisant leurs collisions avec les sites actifs sur le catalyseur, d'où une amélioration de l'efficacité de la réaction et donc de HGR.

Enfin, à des températures élevées, les liaisons chimiques peuvent s'affaiblir, facilitant la dissociation des réactifs et la libération d'hydrogène [47,48]. Ces facteurs combinés contribuent à l'augmentation observée du taux de production d'hydrogène à des températures plus élevées [47,48]. Dans des conditions optimales constituées de 10 mL de méthanol, 0,025g de catalyseur, 0,15g de $NaBH_4$ et une température de 60°C, comme illustré dans la figure IV.5, le taux initial de génération d'hydrogène (HGR) a atteint 56695,2 (mL/min.g_{cat}) [61,62].

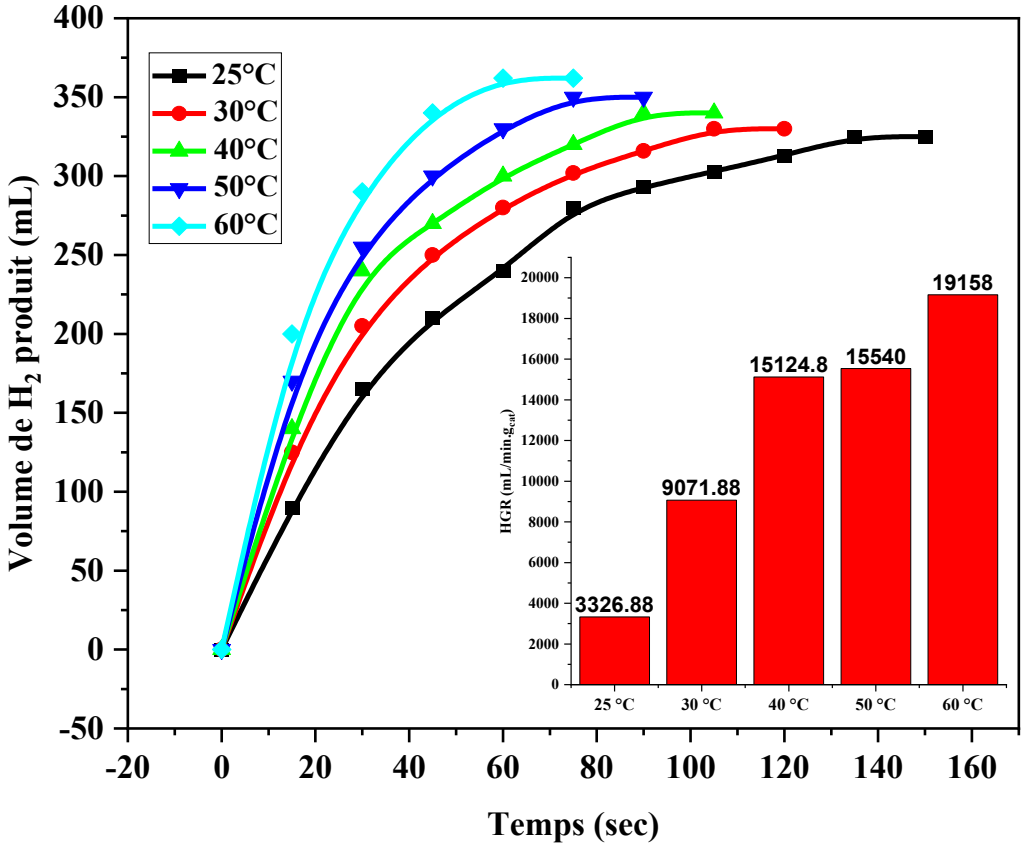

Figure IV.5 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

IV.7.5 Énergie d'activation de la réaction de méthanolyse $NaBH_4$

Dans les conditions optimales (10 mL de méthanol, 0,025 g de catalyseur, 0,15 g de $NaBH_4$, 60°C), le système a atteint un taux initial de production d'hydrogène (HGR) record de 56695,2 mL/min.g_{cat} (Figure IV.6).

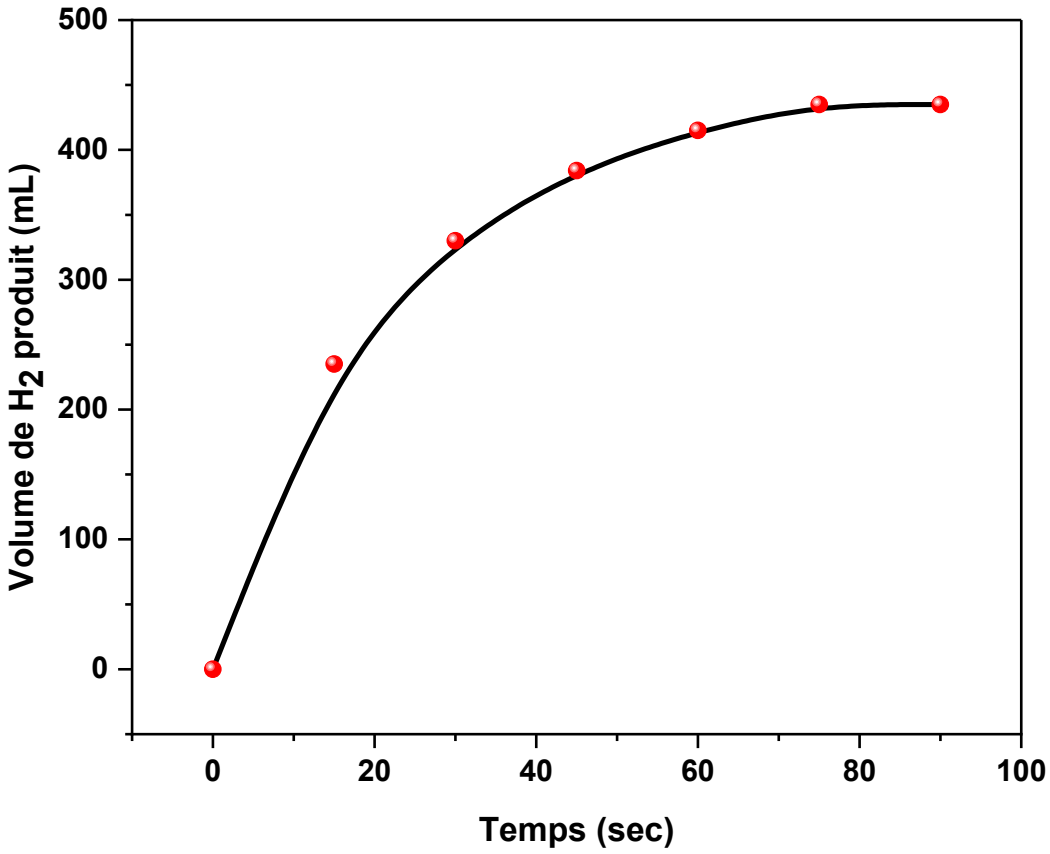

Figure IV.6 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ dans des conditions de réaction optimales.

L'énergie d'activation de la réaction de méthanolyse de $NaBH_4$ catalysée par $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a été déterminée à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$\mathbf{k = A.\, e^{-\frac{Ea}{R.T}}} \qquad \textbf{(Eq.IV.8)}$$

qui peut être réécrite à partir de données cinétiques :

$$\mathbf{lnk = lnA - \frac{Ea}{RT}} \qquad \textbf{(Eq.IV.9)}$$

Où :

k : représente la constante de vitesse (taux de HGR exprimé en (mol.min^{-1}.g.$^{-1}$).

A : est la constante d'Arrhenius (également connue sous le nom de facteur pré-exponentiel en ($mol.min^{-1}\ g^{-1}$)

Ea : est l'énergie d'activation (kJ mol^{-1})

R : est la constante des gaz (R≈8,314 $kJ.mol^{-1}\ K^{-1}$)

T : est la température de réaction en Kelvin.

L'énergie d'activation de la production d'hydrogène catalysée par $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a été déterminée à 13,67 kJ/mol par analyse de la relation linéaire ln(k) en fonction de 1/T (Figure IV.7 [7].

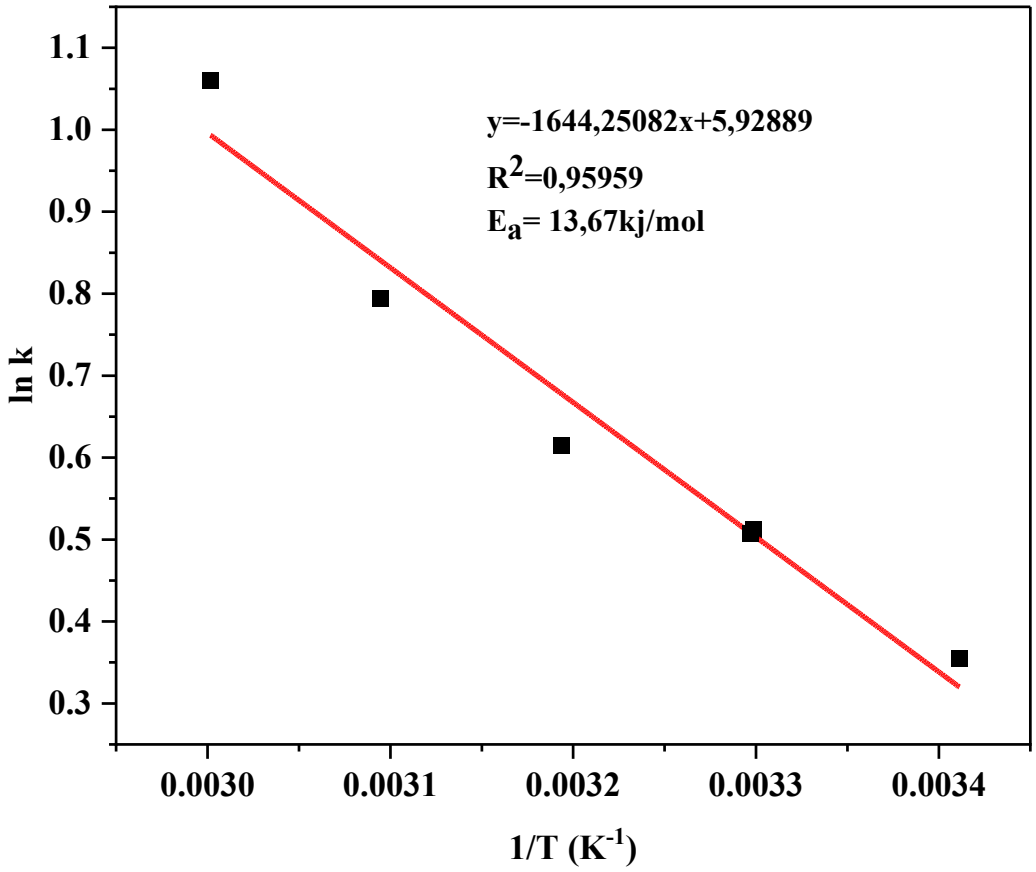

Figure IV.7 Diagramme d'Arrhenius permettant le calcul de l'énergie d'activation pour la décomposition du $NaBH_4$ en milieu méthanolique avec $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ sous différentes températures

L'étude que nous avons réalisée porte sur la production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) catalysée par le système nanoferrite $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, avec différentes valeurs de x allant de (0,0 à 1,0). Parmi les différentes compositions testées, le catalyseur présentant les meilleures performances était celui avec (x=0,75). Cette recherche se distingue des travaux antérieurs trouvés dans la littérature, qui exploraient principalement l'hydrolyse ou la photocatalyse à l'aide de divers catalyseurs. Les résultats obtenus ont démontré que très peu de ces catalyseurs ont donné des résultats satisfaisants en termes de taux de génération d'hydrogène (HGR) et d'énergie d'activation (Ea) (Tableau.IV.2)). A l'inverse, nos travaux ont donné des résultats prometteurs, avec un HGR atteignant 56695,2 ($mL/min.g_{cat}$) et une Ea de 13,67 $kJ.mol^{-1}$, soulignant ainsi l'efficacité du système $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ pour la production d'hydrogène via la méthanolyse de $NaBH_4$. L'activité catalytique des nanoferrites de cobalt dopé au Mg ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) dans la réaction de méthanolyse de $NaBH_4$ peut être attribuée à l'interaction entre le cobalt (Co) et le magnésium (Mg) au sein de la structure spinelle.

Dans cette configuration, les ions Co^{2+} occupent principalement des sites octaédriques, tandis que le dopage au Mg^{2+} entraîne leur substitution, modifiant ainsi la structure électronique et la distribution cationique au sein du réseau. Ces transformations influencent significativement les propriétés catalytiques du matériau. Les catalyseurs à base de cobalt sont reconnus pour leur efficacité dans la production d'hydrogène via l'activation des ions BH_4^- en solution de $NaBH_4$, conduisant à la décomposition des borohydrures et à la libération de H_2. L'introduction de nanoparticules de MgCoN accroît notablement le rendement en hydrogène, comme le démontre la figure IV.6. Parmi les échantillons étudiés, les nanoparticules $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ présentent la cinétique de production d'hydrogène la plus rapide. En milieu méthanolique, le $NaBH_4$ se dissocie en ions Na^+ et BH_4^-, qui sont adsorbés par la surface chargée positivement des nanoparticules $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. Cette adsorption favorise la rupture des liaisons B-H, générant des ions BH_3 et H^+ [51–53]. Le catalyseur joue un rôle clé en abaissant l'énergie d'activation de cette réaction.

L'amélioration des performances catalytiques s'explique principalement par la capacité du cobalt à promouvoir le transfert d'électrons entre le $NaBH_4$ et le méthanol. Le dopage au Mg modifie quant à lui le rapport Co^{2+}/Co^{3+} et les paramètres de maille cristalline, induisant une contraction du réseau due à la taille réduite des ions Mg^{2+}. Cette distorsion du champ cristallin accroît le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption et la dissociation des réactifs [51].

Contrairement aux catalyseurs à base de cobalt classiques utilisés dans l'hydrolyse du $NaBH_4$, le dopage au Mg confère une meilleure stabilité, limitant l'agglomération des particules et préservant une surface active élevée. La structure spinelle mixte de MgCoN facilite le transfert d'électrons des sites Co^{2+} vers les ions BH_4^- via des paires électron-trou localisées, optimisant ainsi la production d'hydrogène[63] .

L'échantillon $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ affiche le taux de génération de H_2 le plus élevé, grâce à un équilibre optimal entre stabilité structurale, surface spécifique et densité de sites actifs. Ces résultats concordent avec les études antérieures sur les co-catalyseurs, où l'effet synergique du Mg améliore significativement les performances, ouvrant des perspectives prometteuses pour des applications efficaces de production d'hydrogène [7,63,64].

IV.7.6 Test de réutilisation du catalyseur

La réutilisation du catalyseur est essentielle pour évaluer sa durabilité et sa viabilité économique dans des applications industrielles à long terme. Des tests de réutilisation ont été effectués sur le catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ dans des conditions optimales de fonctionnement (10 mL de méthanol, 0,025 g de catalyseur, 0,150 g de $NaBH_4$ à 60°C). La réutilisation du catalyseur a été testée en effectuant cinq réactions de méthanolyse consécutives dans des conditions expérimentales identiques. La figure IV.8 illustre l'évolution du taux de génération d'hydrogène (HGR) au cours de cycles successifs. Les résultats ont montré un déclin progressif de l'activité catalytique : l'efficacité est passée à 98 % après le deuxième cycle (54084 mL/min.g_{cat}), à 95 % après le troisième (54084 mL/min.g_{cat}), à 92 % après le quatrième (52125,6 (mL/min.g_{cat})), et à 89 % après le cinquième cycle (52125,6 mL/min.g_{cat}). Malgré cette légère diminution, le catalyseur a conservé une efficacité élevée, confirmant sa stabilité et son potentiel pour des applications à grande échelle. La baisse progressive de l'efficacité catalytique peut être attribuée à plusieurs facteurs. L'adsorption de sous-produits de la réaction, tels que les résidus de borate, peut obstruer les sites actifs du catalyseur, réduisant ainsi sa capacité à générer les radicaux ou les ions nécessaires à la réaction de méthanolyse du $NaBH_4$. Des modifications structurelles mineures du catalyseur, telles que l'agrégation de particules ou une légère perte de surface active, peuvent également se produire après plusieurs cycles, affectant l'efficacité globale du site. En outre, la lixiviation partielle du cobalt ou du magnésium dans la solution pourrait contribuer à la réduction de l'activité catalytique au fil du temps.

Les analyses XRD et FTIR du $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ après les cycles catalytiques révèlent des changements microstructuraux significatifs tout en conservant la structure spinelle.

L'intensité du pic (311) diminue de ~97 % (de 73683,77 à 2467,52 a.u.), ce qui indique un désordre cristallographique, probablement dû à l'amorphisation de la surface ou à la migration des cations (par exemple, Mg/Co/Fe entre les sites tétraédriques/octaédriques). La taille des cristallites passe de 54 nm à 35 nm, avec une augmentation de la microdéformation (ε : 0,03 à 0,05), ce qui suggère une fragmentation des particules et une accumulation de défauts (par exemple, des vides, des dislocations). L'élargissement de la FWHM (0,127 à 0,178) s'aligne sur la réduction de la taille des cristallites (effet Scherrer) et l'augmentation de la microdéformation (effet Williamson-Hall), confirmant l'amélioration de la nano-structuration et de la formation de défauts de surface. Les positions des pics et l'espacement d restent stables, ce qui exclut des changements de phase majeurs. Les spectres FTIR montrent des bandes caractéristiques à 565 cm^{-1} (Fe-O) dans les sites octaédriques et 417 cm^{-1} (sites tétraédriques), confirmant la structure spinelle. Des bandes larges à 1939 ; 2180 et 2358 cm^{-1} peuvent correspondre aux vibrations de la surface ou à des espèces adsorbées (par exemple, des produits dérivés de la réaction). Ces changements suggèrent que les cycles catalytiques augmentent les défauts et la nano-structuration, ce qui peut améliorer l'activité catalytique. Toutefois, la stabilité à long terme du site doit être évaluée de manière plus approfondie. Ces mécanismes expliquent la diminution progressive de l'efficacité, bien que le catalyseur conserve des performances acceptables après cinq cycles, ce qui démontre sa relative stabilité et sa réutilisation.

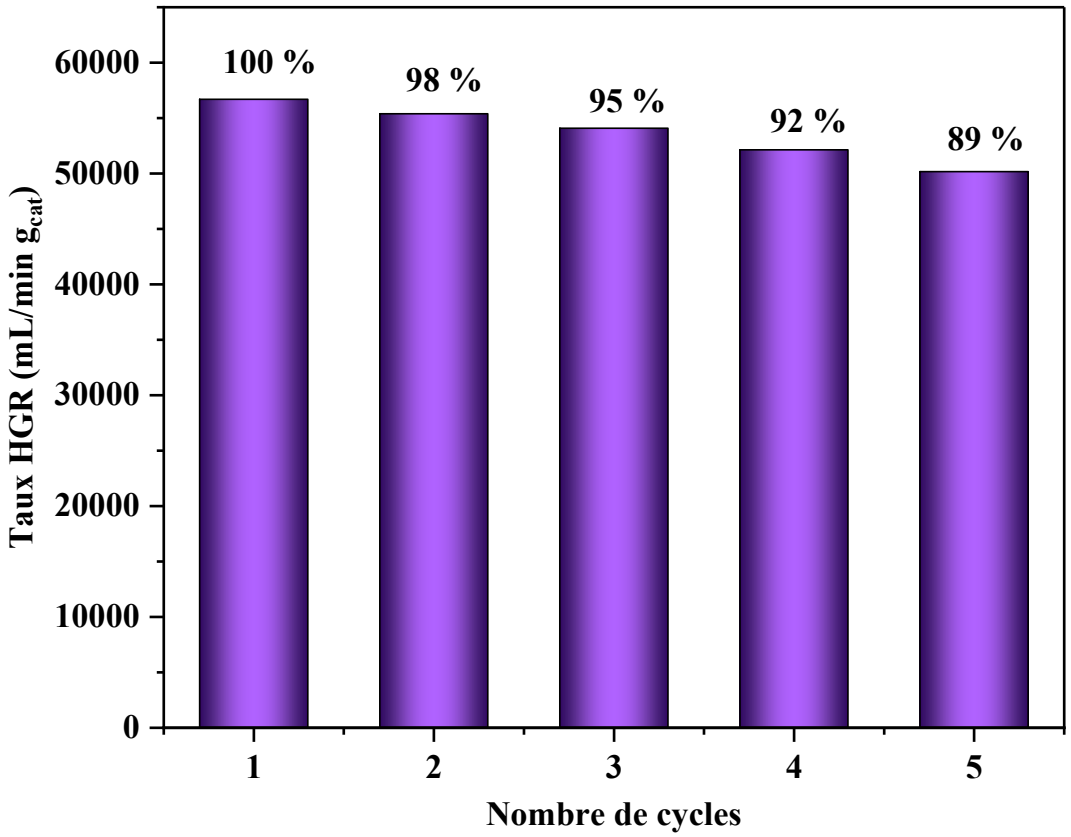

Figure IV.8 Évaluation de l'efficacité de la réutilisation du catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

IV.9 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Dans cette étude, la performance des catalyseurs $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ dans la production d'hydrogène via la méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) a été examinée. Les résultats montrent clairement que l'incorporation progressive de nickel dans la structure des catalyseurs contribue de manière significative à l'amélioration de l'efficacité du processus réactionnel. La supériorité catalytique du $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ se traduit par une cinétique de production d'H_2 élevée (9817,32 mL/min.g_{cat}), surpassant de 20% et 16% les performances des $Ni_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (8178,6 mL/min.g_{cat}) et $Ni_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ (8423,88 mL/min.g_{cat}) comme représenté par les données de la figure IV.9.

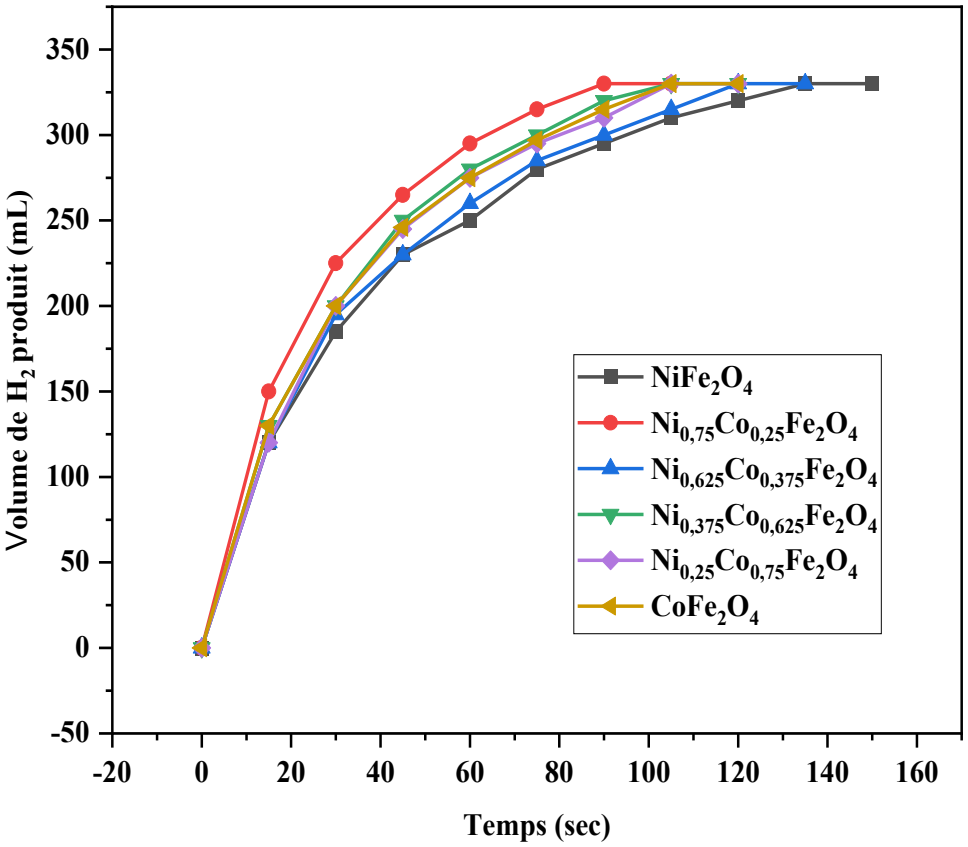

Figure IV.9 Influence de la composition molaire Ni/Co sur l'efficacité catalytique lors de la méthanolyse du $NaBH_4$.

Cette amélioration progressive des performances catalytiques, en parallèle avec l'augmentation de la teneur en nickel, confirme le rôle fondamental de cet élément dans l'activation des sites actifs et la stabilisation des espèces réactives à la surface du catalyseur. En comparaison avec les catalyseurs non dopés au nickel, tels que $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$, qui ont respectivement montré des taux de production inférieurs (6816,84 mL/min.g_{cat}) et (8282,16 mL/min.g_{cat}), la supériorité des catalyseurs dopés au nickel se manifeste par une meilleure répartition des sites actifs, ce qui améliore la dynamique réactionnelle et accroît considérablement l'efficacité globale du processus catalytique.

IV.8.1 Effet de la quantité de méthanol

L'effet de la quantité de méthanol sur le taux de production d'hydrogène (HGR) en utilisant le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ a été investie. Les résultats obtenus révèlent une très bonne performance de ce catalyseur (Figure IV.10), avec des valeurs de HGR atteignant respectivement (1628,88 ; 4720,92 ; 5875,68 ; 6366,24 et 9817,32 mL/min.g_{cat}), en fonction des différentes quantités de méthanol employées (2,4,6,8 et 10 mL). $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ se distingue en tant que choix optimal pour atteindre le taux maximal de production d'hydrogène, observé avec 10 mL de méthanol.

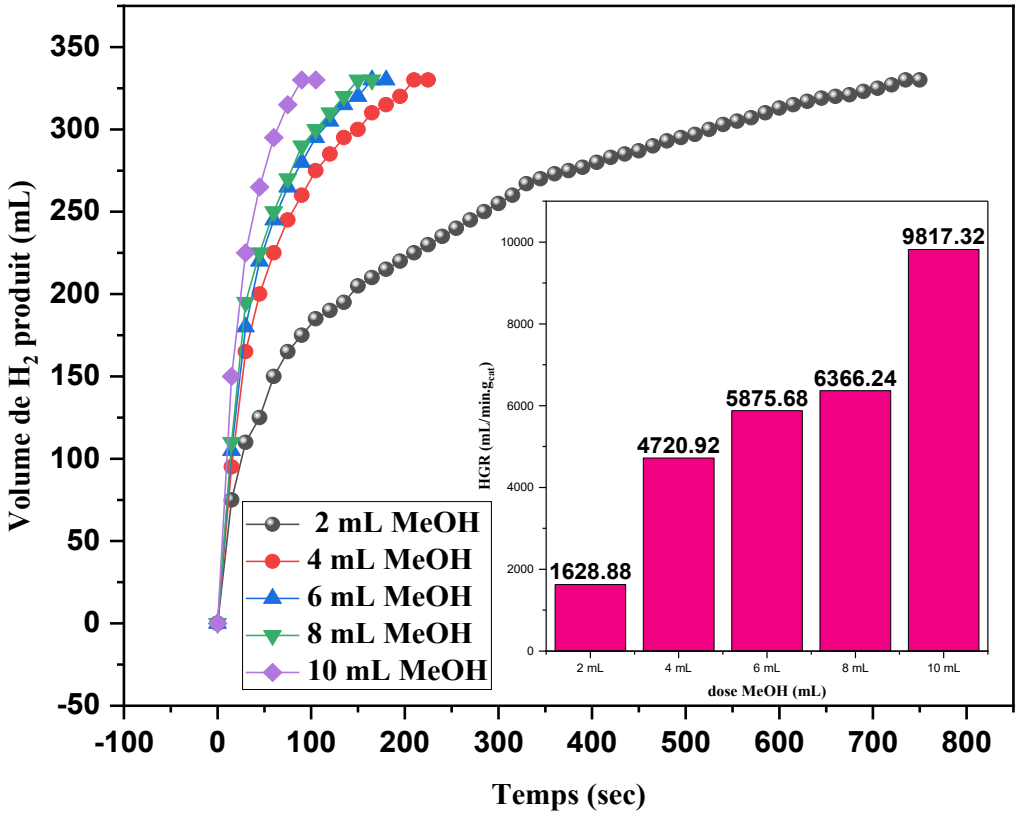

Figure IV.10 Effet de la quantité de méthanol sur la génération d'hydrogène lors de la méthanolyse du borohydrure de sodium catalysée par $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$.

La figure IV.10 révèle une corrélation directe entre le volume de méthanol et l'amélioration des performances catalytiques. Le composé $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ présente l'activité la plus élevée, avec un rendement optimal obtenu pour 10 mL de méthanol.

IV.8.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$

Dans cette étude, l'effet du borohydrure de sodium sur la production d'hydrogène a été étudié en utilisant le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration de $NaBH_4$ entraînait une augmentation significative du taux de production d'hydrogène, comme illustré dans la figure IV.11. L'augmentation de la masse de $NaBH_4$ (de 0,05 g à 0,15 g) entraîne une amélioration notable de la production d'hydrogène catalysée par $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, avec des débits passant de 4495,32 à 9817,32. mL/min.g_{cat}. Ces résultats mettent en évidence que l'accroissement de la concentration de $NaBH_4$ entraîne une amélioration directe des rendements de production d'hydrogène. $NaBH_4$ constitue la principale source d'hydrogène dans ces réactions. Par conséquent, une augmentation de sa concentration entraîne une disponibilité accrue d'ions BH_4^- dans le milieu réactionnel, favorisant ainsi de manière significative la production d'hydrogène [33].

Les réactions régissant les étapes chimiques ont été décrites dans le paragraphe IV.5. Ces réactions montrent comment l'augmentation de la concentration de $NaBH_4$ améliore l'efficacité du processus de production d'hydrogène, soulignant l'importance d'optimiser la concentration de $NaBH_4$ pour obtenir les meilleurs résultats dans la réaction [65]

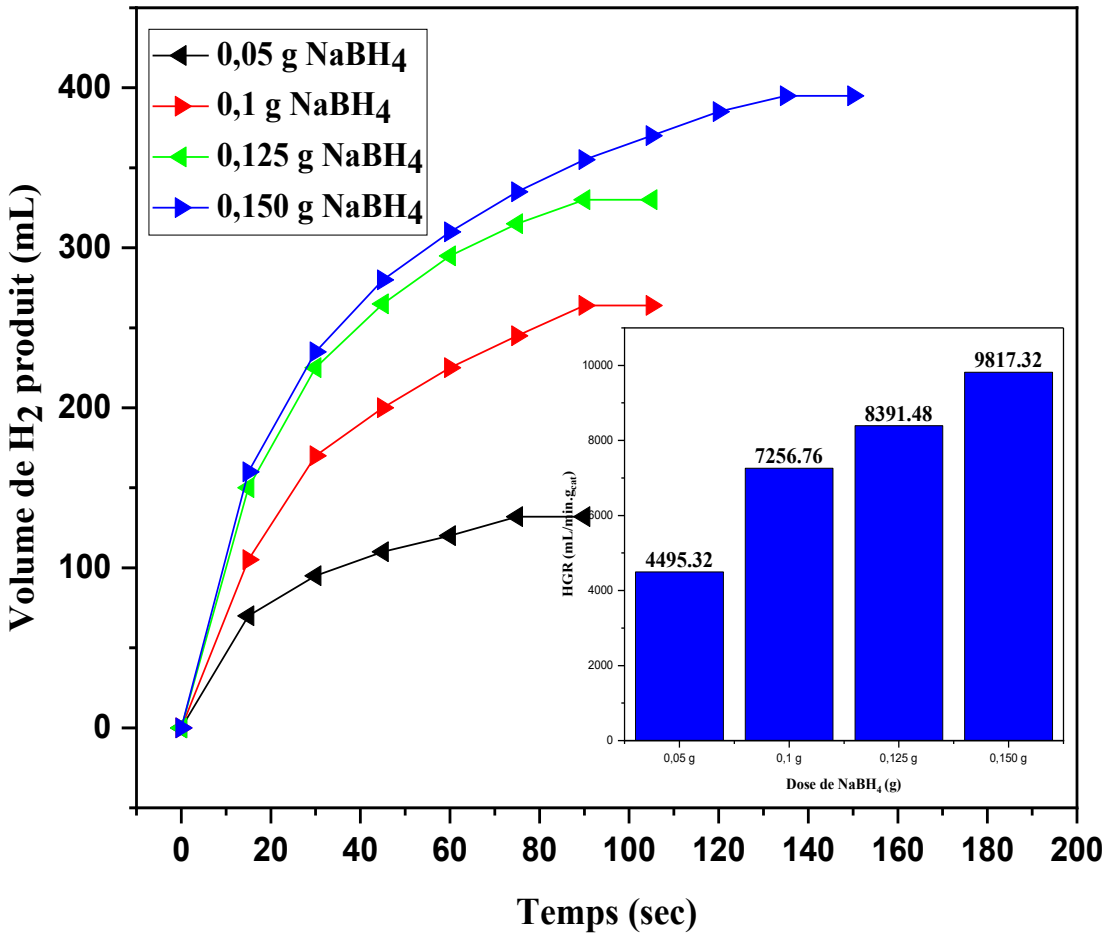

Figure IV.11 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ en utilisant le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$.

IV.8.3 Effet de la dose de catalyseur

L'étude de l'influence de la quantité de catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ révèle une relation non linéaire entre la masse de catalyseur et le taux de production d'hydrogène. La dose optimale se situe à 0,025 g, permettant d'atteindre une productivité record de 14998,8 mL/min.g_{cat} (fig. IV.12). Au-delà de cette valeur, une augmentation de la charge catalytique entraîne une diminution importante des performances :

- 0,05 g → 9817,32 mL/min.g_{cat}.
- 0,125 g → 3094,32 mL/min.g_{cat}.
- 0,250 g → 1359,336 mL/min.g_{cat}.

Cette tendance suggère que l'efficacité maximale est obtenue avec une faible quantité de catalyseur, où la dispersion optimale des sites actifs favorise l'accessibilité des réactifs. En revanche, une surcharge catalytique provoque :

- L'agglomération des particules, réduisant la surface active disponible.
- Des limitations de transfert de masse, altérant la cinétique réactionnelle.

Ces résultats soulignent l'importance du dosage catalytique pour maximiser l'efficacité du processus. Une optimisation fine de cette variable permet d'équilibrer la densité de sites actifs et les contraintes physico-chimiques, garantissant ainsi des performances optimales pour la production d'hydrogène.

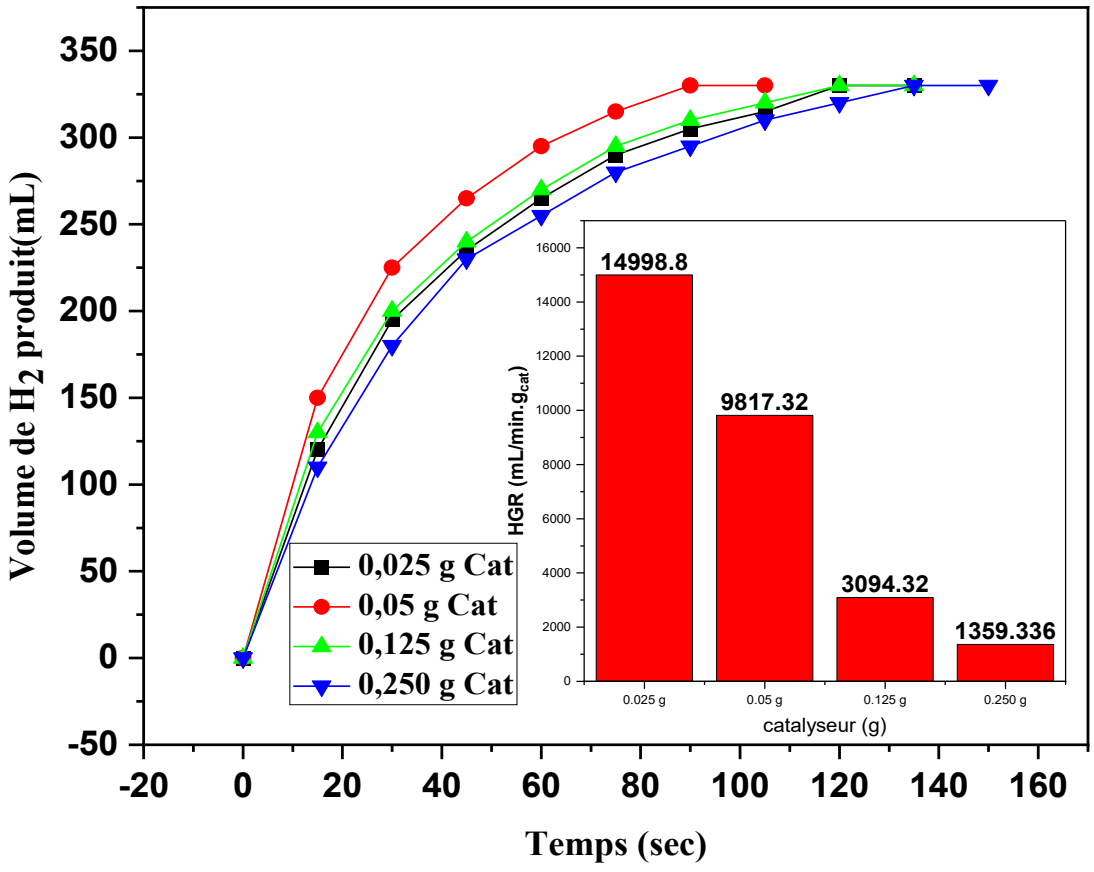

Figure IV.12 Effet de la quantité de catalyseur sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$.

IV.8.4 Effet de la température

L'effet de la température sur la réaction de méthanol avec le $NaBH_4$ a été étudié en utilisant ~~le~~ $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ à différentes températures (25 ; 30 ; 40 ; 50 et 60°C). Comme le montre la figure IV.13, les résultats ont révélé que l'augmentation de la température réduit le temps de complétion de la réaction et augmente considérablement le taux de génération d'hydrogène (HGR). Par exemple, le taux de production d'hydrogène est passé de 6538,2 mL/min.g_{cat} à 25°C à 15610,8 mL/min.g_{cat} à 60°C. Cette augmentation du taux de production à des températures plus élevées est attribuée à l'augmentation de l'entropie du système, ce qui favorise l'activité de la réaction chimique. De plus, la relation inverse entre la consommation d'hydrogène et l'élévation de la température montre que l'augmentation de la température stimule de manière significative le taux de réaction, ce qui conduit à une production accrue d'hydrogène et à une amélioration de l'efficacité de la réaction [66]

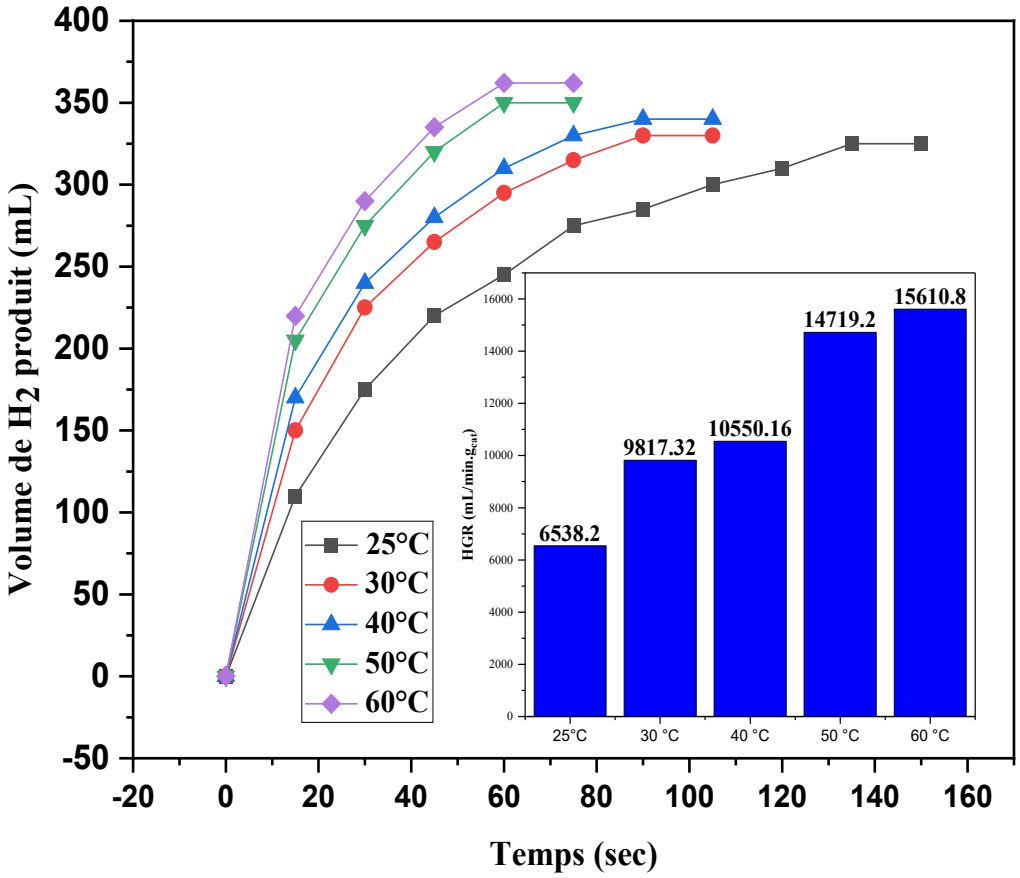

Figure IV. 13 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène avec $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$.

IV.8.5 Énergie d'activation de la réaction de méthanolyse $NaBH_4$

Le catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ a montré une bonne performance dans la production d'hydrogène sous des conditions optimales, avec un taux de production atteignant 31699,9 mL/min.g_{cat} sur une courte période de 80 secondes (figure IV.14).

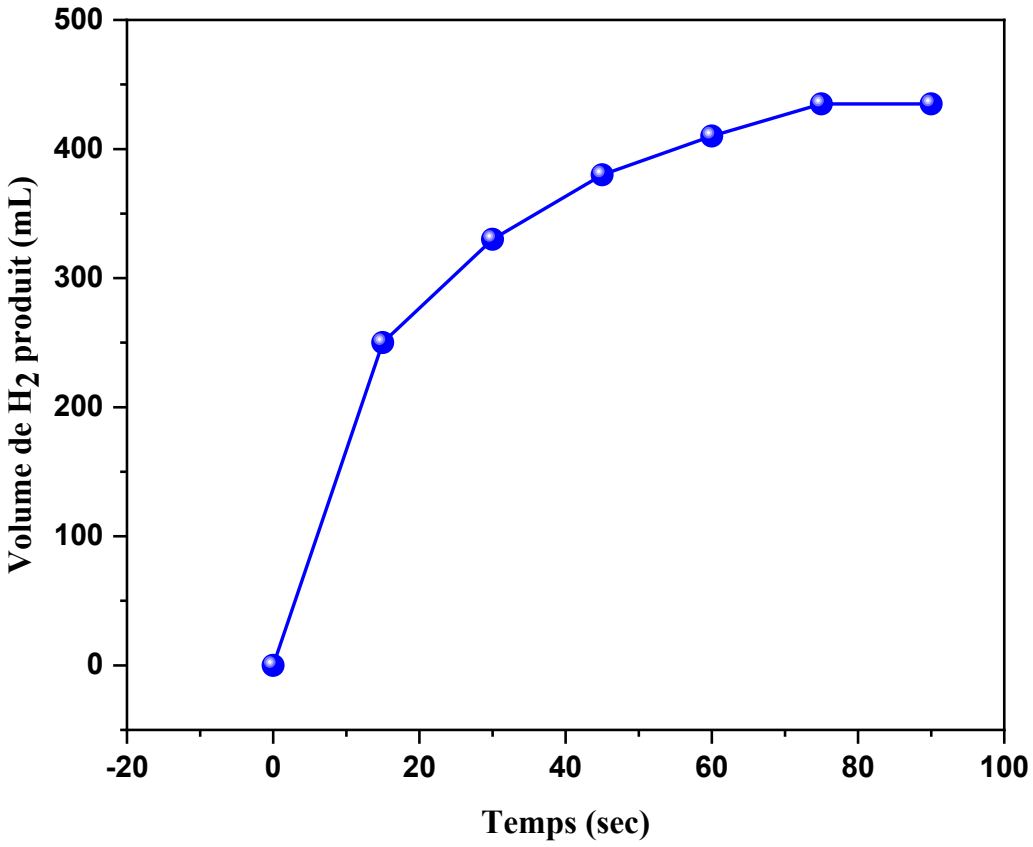

Figure IV.14 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ dans des conditions de réaction optimales.

L'étude cinétique révèle une activation rapide du système, avec une production d'hydrogène atteignant un régime stationnaire après une courte période d'induction, témoignant de l'efficacité catalytique du $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. Cette stabilisation précoce suggère une optimisation des mécanismes réactionnels, permettant d'atteindre une productivité élevée et soutenue. L'analyse thermodynamique approfondie, basée sur la loi d'Arrhenius, a permis de déterminer une énergie d'activation de 14,49 kJ·mol^{-1} (fig. IV.15). Cette valeur, dérivée de la pente de la droite ln(k) = f(1/T), met en évidence :

- Un mécanisme réactionnel facilité par le catalyseur, réduisant significativement la barrière énergétique.
- Une adéquation parfaite au modèle d'Arrhenius, confirmée par la linéarité des données.
- Une cinétique accélérée même à températures modérées, grâce à la synergie entre les sites métalliques (Ni/Co) et la matrice spinelle.
- Implications catalytiques et industrielles

La faible énergie d'activation (14,49 kJ·mol^{-1}), couplée à la stabilité opérationnelle observée, positionne le $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ comme un bon candidat pour :

- La production verte d'hydrogène, minimisant les coûts énergétiques.
- Des applications industrielles requérant une activation rapide et une haute efficacité.
- L'intégration dans des systèmes durables, compatibles avec des conditions opératoires douces [7].

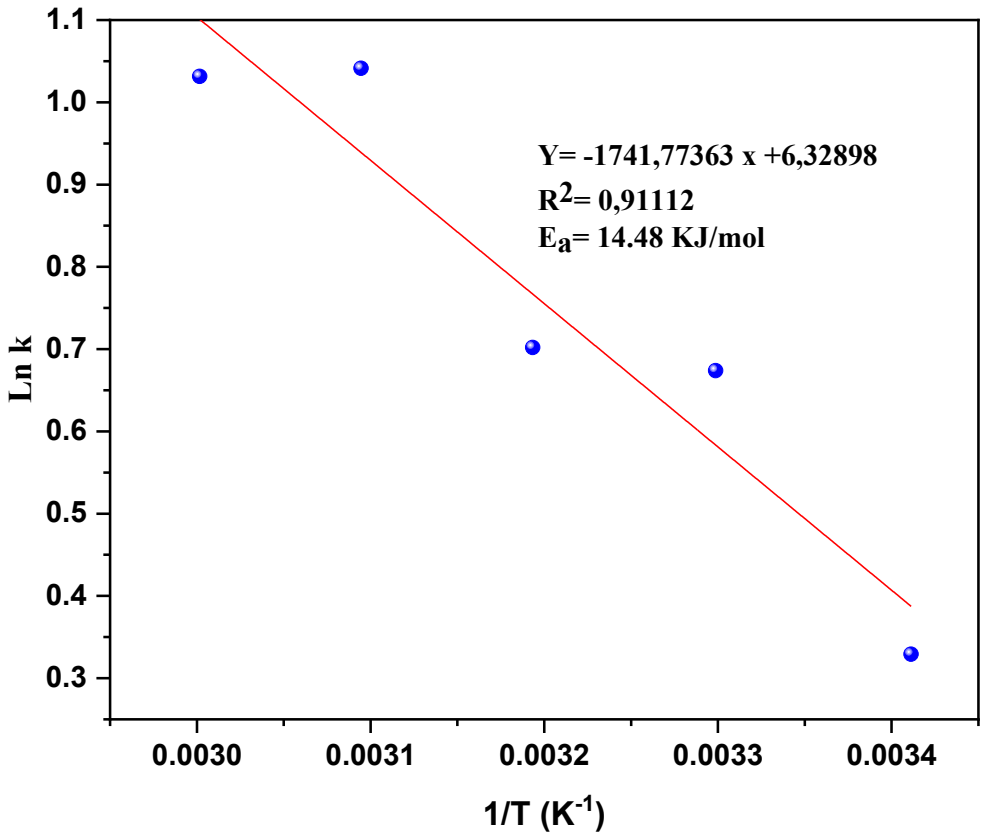

Figure IV.15 Droite d'Arrhenius du catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ pour la décomposition du $NaBH_4$ en milieu méthanolique.

IV.10 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$

L'évaluation des performances des catalyseurs $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ a été réalisée pour différentes valeurs de x (x=0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1) afin d'étudier l'effet des rapports de zinc et de cobalt sur le taux de production d'hydrogène par décomposition du méthanol de borohydrure de sodium. Les résultats obtenus, présentés dans la Figure III.6, mettent en évidence une variation notable des taux de génération d'hydrogène (HGR) en fonction de la teneur en cobalt :

- $CoFe_2O_4$ (x=1) : 8282,16 mL/min.g_{cat} (activité maximale).
- $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: 7240,92 mL/min.$g_{cat}$ (optimum observé).
- $Zn_{0,375}Co_{0,625}$ Fe_2O_4: 6917,36 mL/min.g_{cat}.
- $Zn_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$: 6840 mL/min.g_{cat}.
- $Znn_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: 6748,96 mL/min.$g_{cat}$.
- $ZnFe_2O_4$ (x=0) : 5856 mL/min.g_{cat} (activité minimale).

Ces résultats confirment que l'augmentation de la teneur en zinc entraîne une baisse progressive de l'efficacité catalytique, tandis que la présence de cobalt favorise nettement la production d'hydrogène. Ainsi, bien que le $CoFe_2O_4$ ait montré le taux le plus élevé, le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (7240,92 mL/min.g_{cat}) a été retenu comme matériau optimal et sera utilisé dans les expériences ultérieures. Ce choix se justifie par le fait que l'introduction d'une faible proportion de zinc dans la structure spinelle permet de maintenir une activité catalytique élevée tout en améliorant la stabilité structurale et en favorisant une meilleure dispersion des particules actives. Le $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ représente ainsi un compromis idéal entre performance et durabilité, ce qui le rend particulièrement adapté pour les investigations approfondies et l'étude des catalyseurs supportés.

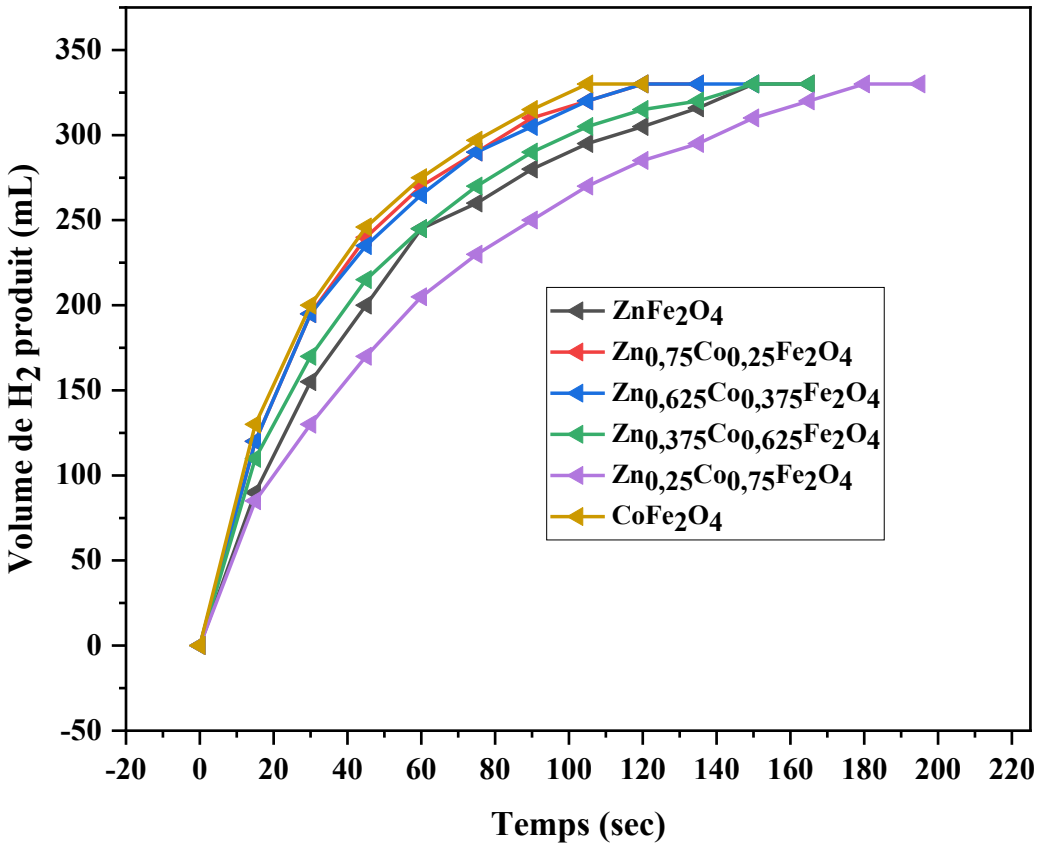

Figure IV.16 Production catalytique d'hydrogène par méthanolyse du $NaBH_4$: influence de la stœchiométrie des catalyseurs $Zni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

IV.9.1 Effet de la quantité de méthanol

La figure IV.17 montre l'effet de différentes quantités de méthanol (2 ;4 ;6 ; 8 et 10 mL) sur le taux de production d'hydrogène par la réaction de méthanolyse du méthanol avec $NaBH_4$, avec le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. Les résultats ont montré une augmentation progressive de la quantité d'hydrogène produite avec l'augmentation du volume de méthanol ajouté. Les valeurs enregistrées sont les suivantes :

- 2 mL : 2088,72 mL/min.g_{cat}
- 4 mL : 2853,12 mL/min.g_{cat}
- 6mL: 4104,36 mL/min.g_{cat}
- 8 mL : 4639,68 mL/min.g_{cat}
- 10 mL : 7624,08 mL/min.g_{cat}

Le taux de production d'hydrogène le plus élevé a été enregistré avec un volume de 10 mL de méthanol, atteignant 7624,08 mL/min.g_{cat} ce qui indique que ce volume est optimal pour cette réaction. Cette amélioration est due à une augmentation de la disponibilité du méthanol, ce qui renforce l'interaction entre $NaBH_4$ et le catalyseur, et conduit ainsi à une amélioration de l'efficacité de la production d'hydrogène.

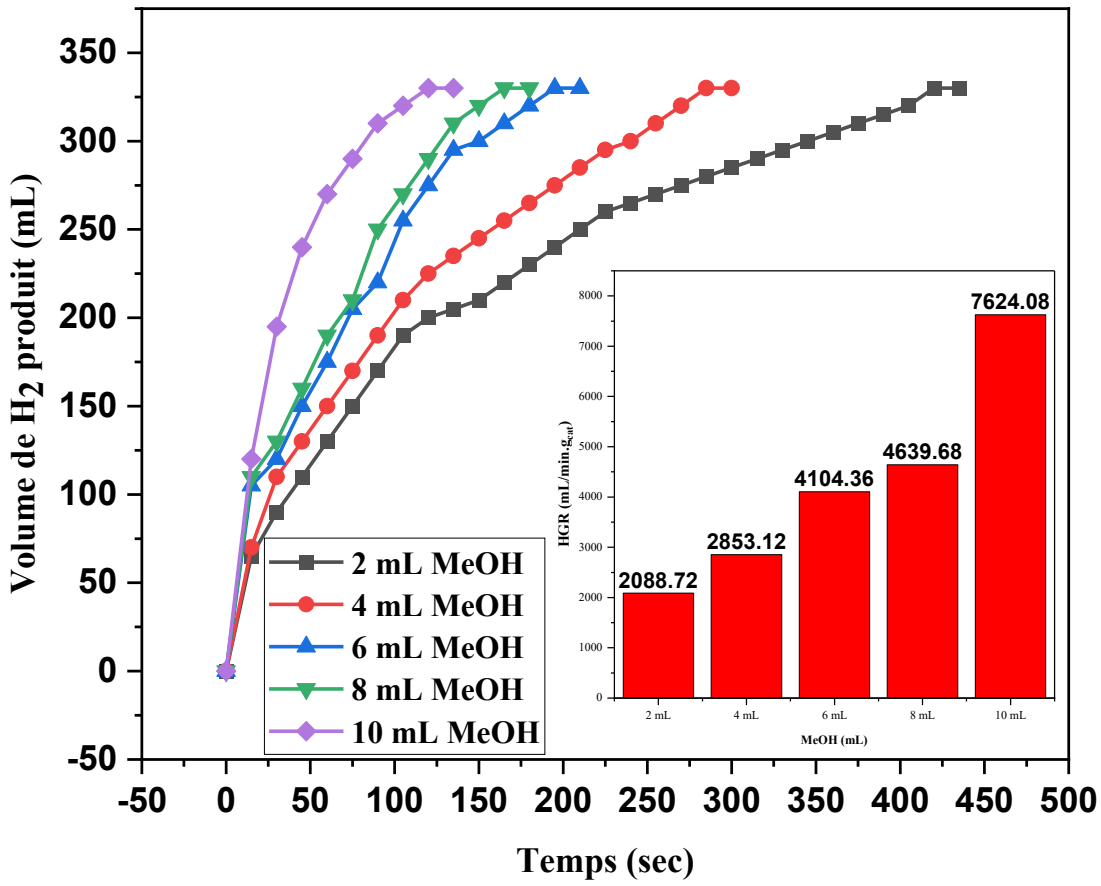

Figure IV.17 Effet de la quantité de méthanol sur la génération d'hydrogène lors de la méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) catalysée par $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

IV.9.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$

La figure IV.18 montre l'effet des variations de la quantité de $NaBH_4$ sur le taux de production d'hydrogène pour la réaction de méthanolyse utilisant le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. Différentes quantités de $NaBH_4$ (0,05 ; 0,1 ; 0,125 et 0,150 g) ont été testées, et ces quantités ont donné des valeurs de taux de production d'hydrogène (HGR) de 3259,8 ; 4605,12 ; 7624,08 et 8754,84 mL/min.g_{cat} respectivement.

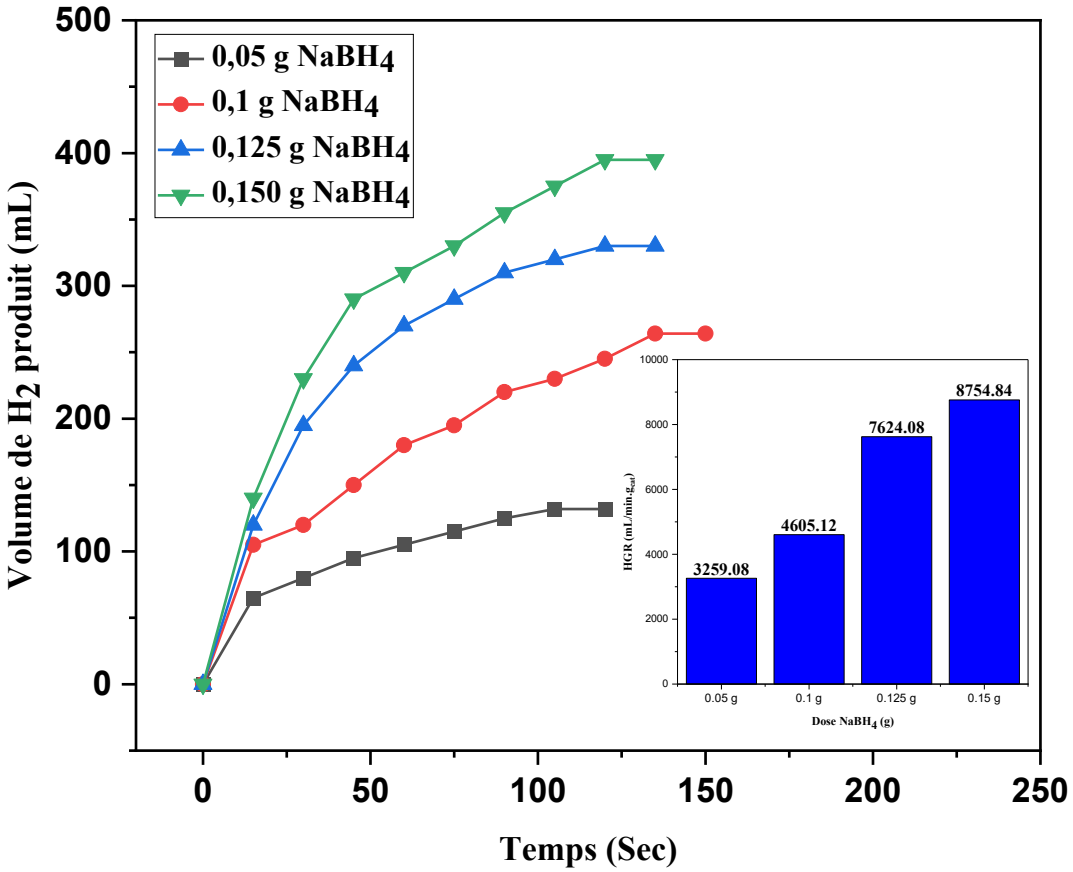

Figure IV.18 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ en utilisant le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

L'analyse des données révèle une relation positive entre la quantité de $NaBH_4$ et le taux de production d'hydrogène. La productivité catalytique atteint son optimum à 8754,84 mL/mg.$_{cat}$ pour une masse de 0,150 g de $NaBH_4$, démontrant ainsi l'impact significatif de la concentration en réactif sur l'efficacité du procédé. L'augmentation progressive de la quantité de $NaBH_4$ se traduit par une amélioration linéaire du débit d'hydrogène, suggérant une disponibilité accrue des ions BH_4^- pour la réaction de surface. La valeur plafond observée à 0,150 g indique un équilibre optimal entre la saturation des sites actifs du catalyseur et les limitations cinétiques intrinsèques au système incluant un mécanisme sous-jacent. Ces résultats soulignent l'importance du contrôle stœchiométrique pour maximiser le rendement, tout en évitant le gaspillage de réactif au-delà du point de saturation catalytique. Une étude complémentaire pourrait explorer :

- L'effet combiné de la concentration en $NaBH_4$ et de la température
- La stabilité du catalyseur en conditions de saturation réactionnelle

IV.9.3 Effet de la dose de catalyseur

L'effet de la dose du catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ sur le taux de production d'hydrogène à partir de la décomposition du borohydrure de sodium dans le méthanol a été étudié en utilisant différentes quantités de catalyseur (0,025 ; 0,05 ; 0,125 et 0,25 g). Les résultats (figure IV.19) obtenus correspondant aux taux de production d'hydrogène (HGR) étaient respectivement :

- 0,025 g de catalyseur → 10967,04 mL/min.g_{cat}
- 0,05 g de catalyseur → 7624,08 mL/min.g_{cat}
- 0,125 g de catalyseur → 3491,33 mL/min.g_{cat}
- 0,25 g de catalyseur → 2003,47 mL/min.g_{cat}

Bien que l'augmentation de la quantité de catalyseur ait accéléré la réaction, la valeur HGR a diminué en raison de la dépendance inverse de la vitesse par rapport à la masse de catalyseur. La valeur HGR la plus élevée a été obtenue en utilisant le catalyseur à 0,025 g. Cette quantité a donc été adoptée pour les expériences suivantes afin d'étudier l'effet de la concentration de $NaBH_4$.

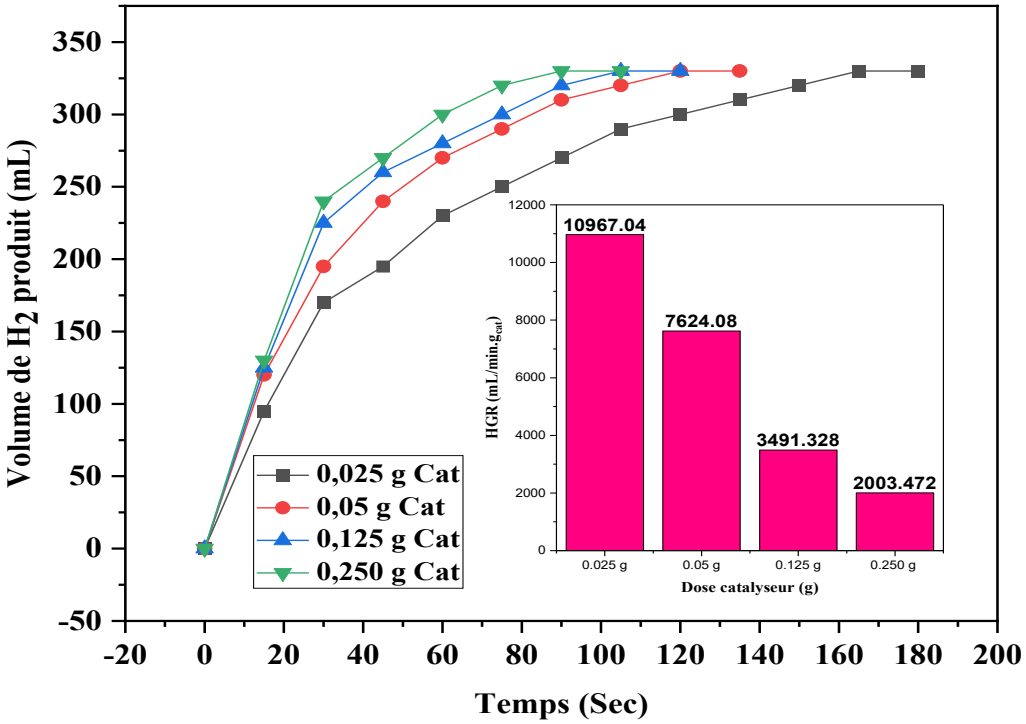

Figure IV.19 Effet de la quantité de catalyseur sur la production d'hydrogène lors de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur le catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. .

IV.9.4 Effet de la température

L'effet de la température sur le taux de production d'hydrogène résultant de la décomposition du borohydrure de sodium dans le méthanol à l'aide du catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a été étudié dans une plage de température de 25°C à 60°C. Les données présentées (figure IV.20) mettent en évidence une influence marquée de la température sur la cinétique de production d'hydrogène. Le HGR augmente progressivement avec la température, passant de 4728,84 mL/min.g_{cat} à 25°C à 7624,08 mL/min.g_{cat} à 30°C, puis à 9389,88 mL/min.g_{cat} à 40°C, 11731,2 mL/min.g_{cat} à 50°C et enfin 13075,2 mL/min.g_{cat} à 60°C. Cette progression représente une augmentation globale de 176%. Les mêmes remarques sont reprises ici :

Analyse des mécanismes :

- Effet thermique sur la cinétique réactionnelle :

L'élévation de température favorise :

- L'énergie cinétique des molécules (augmentation des collisions efficaces)
- La fréquence de contact réactif/catalyseur
- L'activation des sites catalytiques

- Optimisation du processus catalytique :

Le $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ montre une adaptation structurale aux hautes températures :

- Conservation de la stabilité du réseau spinelle
- Activation thermique des centres métalliques (Co^{2+}/Co^{3+})

Ces résultats démontrent que :

- Le contrôle thermique est un levier clé pour optimiser le rendement
- Le catalyseur présente une robustesse notable dans la plage 25-60°C
- La montée en température compense les limitations de transfert de masse.

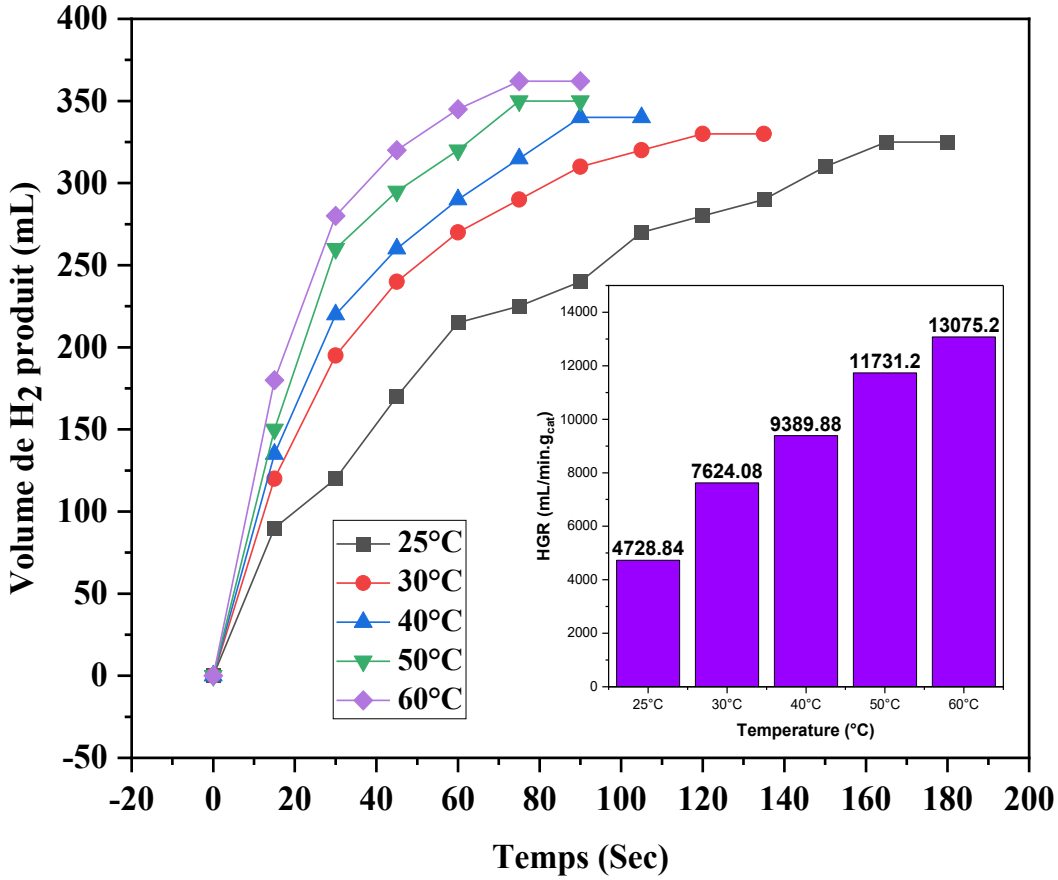

Figure IV.20 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène avec $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

IV.9.5 Énergie d'activation de la réaction de méthanolyse $NaBH_4$

La figure IV.21 montre la performance du catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ sur le taux de production d'hydrogène dans des conditions de réaction optimisées. Un taux de production d'hydrogène de 30091,2 mL/min.g_{cat} a été atteint en 90 secs. Ces résultats montrent que le processus de production d'hydrogène a démarré rapidement et s'est stabilisé à un niveau constant après ce laps de temps, ce qui témoigne de l'efficacité du catalyseur à accélérer la réaction et à obtenir des rendements élevés en hydrogène, soulignant ainsi son efficacité à accélérer la réaction du méthanol avec le $NaBH_4$.

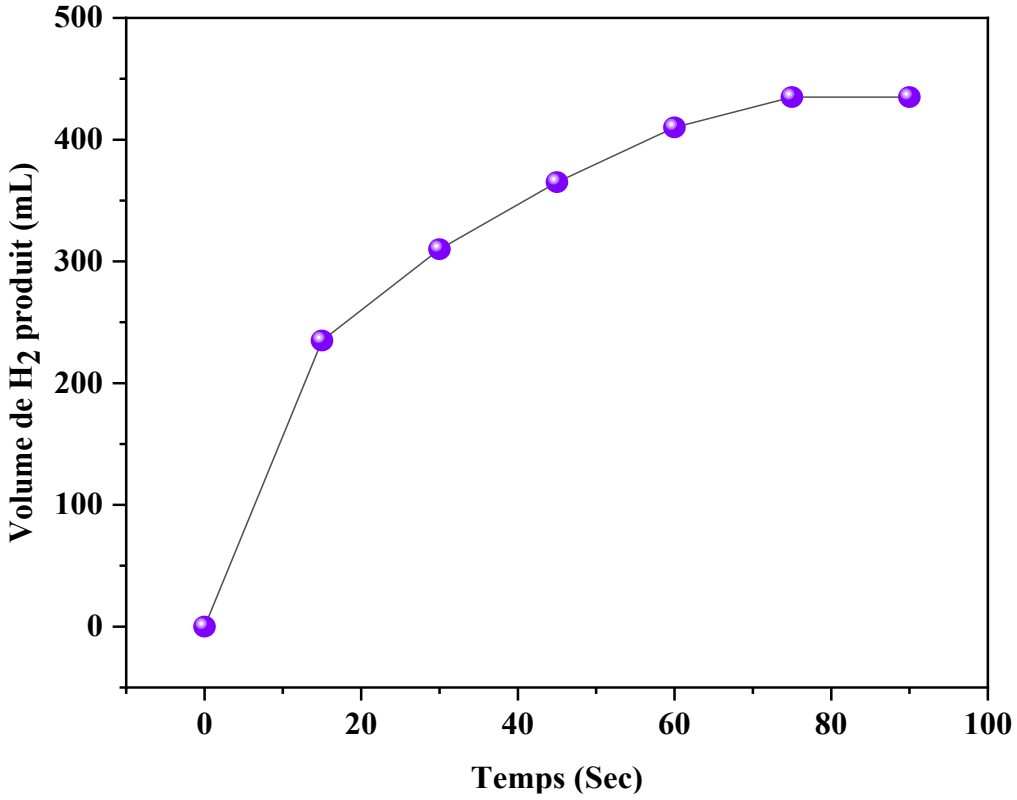

Figure IV.21 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ dans des conditions de réaction optimales.

L'énergie d'activation du catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a été déterminée en appliquant l'équation d'Arrhenius à partir de la droite ln(k) = f(1/T) (figure IV.22). La linéarité de cette relation confirme que la cinétique de la réaction suit le modèle attendu. Les mesures réalisées à différentes températures ont permis d'établir une énergie d'activation de 17,24 kJ/mol, une valeur relativement faible qui témoigne de l'efficacité catalytique du $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ dans la réaction du méthanol avec $NaBH_4$. Cette faible valeur énergétique explique l'accélération notable de la réaction, quel que soit le domaine de températures étudié.

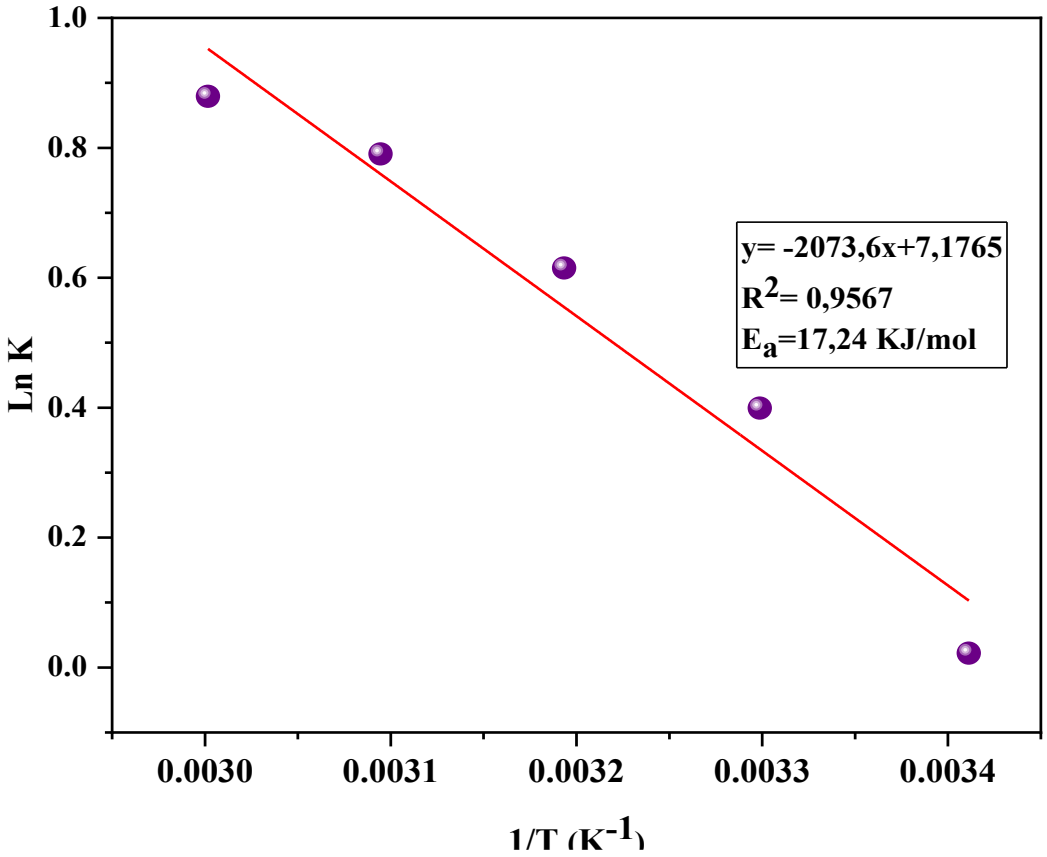

Figure IV.22 Droite d'Arrhenius pour les catalyseurs $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ obtenus à partir de la méthanolytique du $NaBH_4$ à différentes températures.

IV.11 Production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) avec le catalyseur $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Cette étude explore l'amélioration des performances catalytiques des nanoferrites de zinc et de magnésium ($Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) pour la production d'hydrogène. L'efficacité de ce système a été évaluée à travers les mêmes tests expérimentaux que les autres systèmes visant à optimiser l'activité catalytique et le rendement en H_2.

Les résultats présentés dans la figure IV.23 montrent une influence marquée de la composition en zinc et magnésium sur l'efficacité catalytique. La formulation $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ affiche une productivité de 7309,44 mL/min.g_{cat}, démontrant des performances satisfaisantes. Une augmentation modérée de la teneur en zinc ($Mg_{0,625}Zn_{0,375}Fe_2O_4$) conduit à une légère amélioration (7418,64 mL/min.gc_{at}). Les performances optimales sont atteintes avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$, qui présente un taux de production élevé de 7697,16 mL/min.g_{cat}. Cette composition représente un équilibre idéal entre zinc et magnésium, favorisant une distribution homogène des sites actifs et une efficacité réactionnelle maximale. En revanche, une teneur plus élevée en zinc ($Mg_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$) entraîne une chute notable de la productivité (6549,48 mL/min·g_{cat}), probablement due à l'agglomération des nanoparticules et à la saturation des sites actifs. Les catalyseurs non dopés présentent des performances inférieures : $ZnFe_2O_4$ produit 5856 mL/min.gc_{at} et $MgFe_2O_4$ atteint 6756,48 mL/min·g_{cat} Ces résultats soulignent l'avantage significatif du catalyseur optimisé $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$, qui surpasse toutes les autres formulations testées.

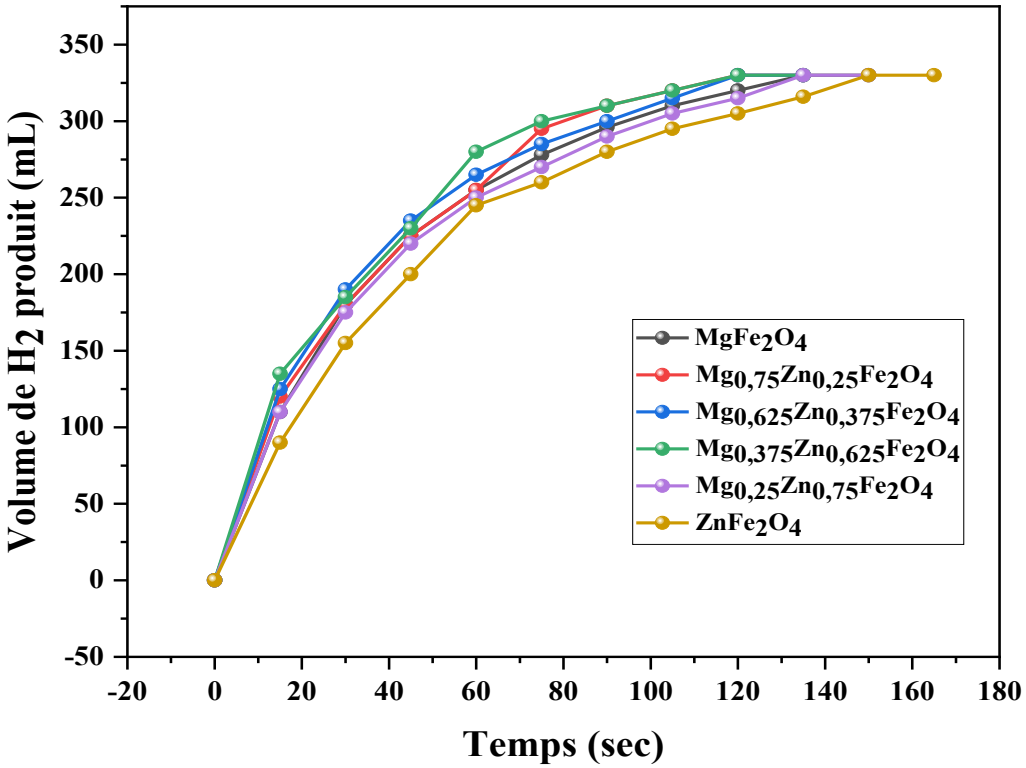

Figure IV. 23 Production d'hydrogène à partir de la méthanolyse de $NaBH_4$ sur des catalyseurs synthétisés à différents rapports.

IV.10.1 Effet de la quantité de méthanol

L'étude a évalué l'influence de la concentration en méthanol sur la production d'hydrogène en utilisant le catalyseur $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$. Des essais systématiques ont été réalisés avec des volumes de méthanol variant de 2 à 10 mL. Les données obtenues, présentées dans la figure IV.24, mettent en évidence la cinétique de production d'hydrogène en fonction du temps pour chaque concentration testée. L'étude a révélé une relation directe entre la quantité de réactif et la production d'hydrogène. Les données obtenues montrent une augmentation significative du débit de production d'H_2 en fonction du volume de méthanol utilisé :

2 mL de méthanol : production de 1908,6 mL/min.g_{cat}.

4 mL de méthanol : production de 4769,88 mL/min.g_{cat} (+150%)

6 mL de méthanol : production de 5846,76 mL/min.g_{cat}.

8 mL de méthanol : production de 6396,24 mL/min.g_{cat}.

10 mL de méthanol : production de 6960,12 mL/min.g_{cat} (pic de performance, +265% vs 2 mL)

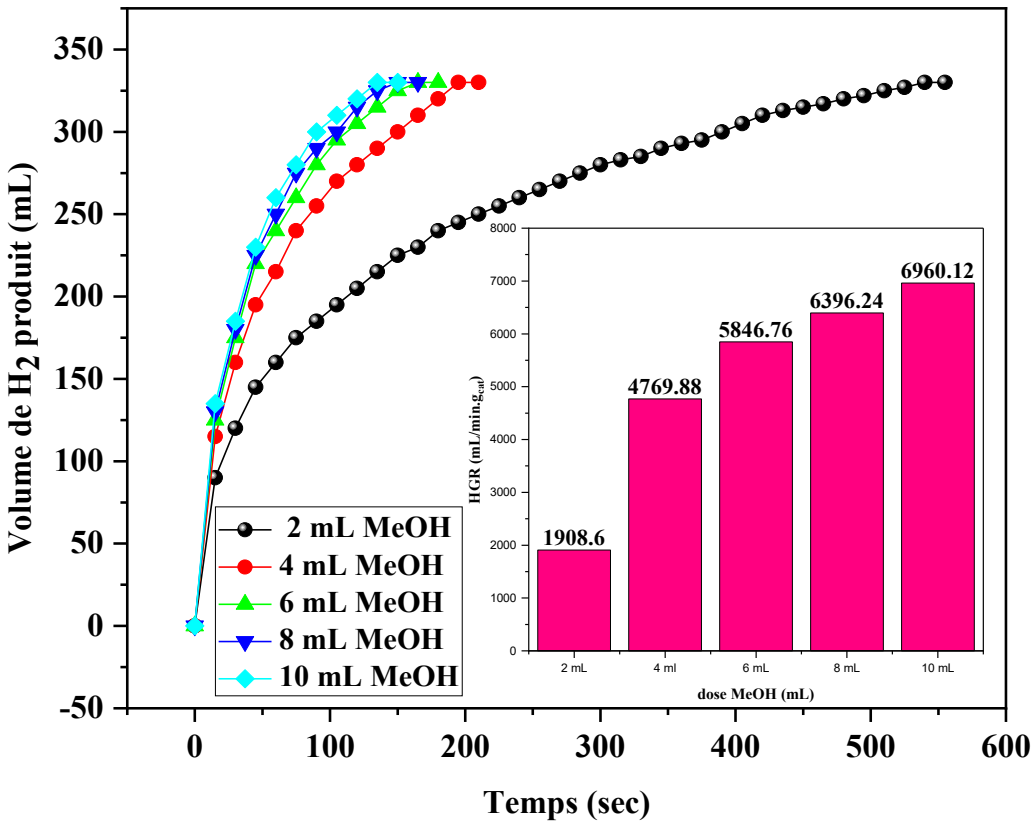

Figure IV.24 Effet de la quantité de MeOH sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.

Cette progression, représentant une multiplication par 6,5 des performances, démontre clairement l'impact positif de l'augmentation de la concentration en réactif sur l'efficacité du processus catalytique. L'analyse suggère que cet effet résulte principalement de :

- Une meilleure disponibilité des molécules de méthanol sur les sites actifs
- Une cinétique réactionnelle accélérée
- Une augmentation de la quantité totale d'hydrogène générée

IV.10.2 Effet de la quantité de $NaBH_4$

L'étude de l'impact du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) sur l'activité catalytique du $Zn_{0,625}Mg_{0,375}Fe_2O_4$ a mis en évidence une relation dose-réponse marquée. Les données expérimentales (figure IV.25) révèlent une progression constante du débit de production d'H_2 avec l'augmentation du volume de $NaBH_4$:

0,05 g →5169,2 mL/min.g_{cat}

0,1 g →7114,56 mL/min.g_{cat} (+38 % vs 0,05 g)

0,125 g→ 7697,16 mL/min.g_{cat} (+49 % vs 0,05 g)

0,150 g →8996,028 mL/min.g_{cat} (pic de performance, +74 % vs 0,05 g).

Cette amélioration exponentielle des performances, particulièrement notable aux concentrations élevées, s'explique par :

- La saturation progressive des sites actifs du catalyseur
- Le déplacement des équilibres réactionnels favorisant la génération d'H_2
- L'augmentation de la disponibilité des espèces réactives.

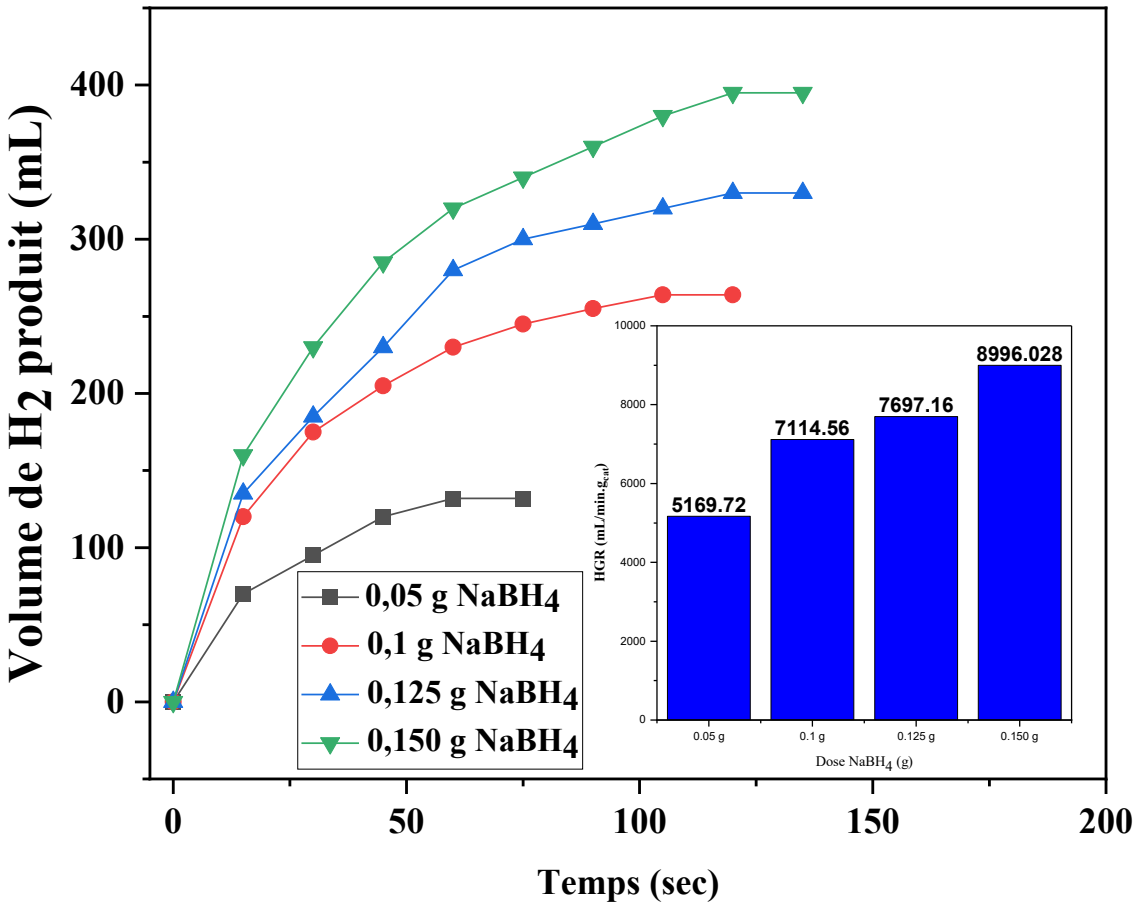

Figure IV.25 Effet de la quantité de $NaBH_4$ sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.

IV.10.3 Effet de la dose de catalyseur

L'étude systématique de l'influence de la masse de catalyseur $Zn_{0,625}Mg_{0,375}Fe_2O_4$ sur la génération d'hydrogène a révélé des comportements cinétiques particuliers. Les essais menés avec des charges catalytiques comprises entre 0,025 g et 0,250 g (figure IV.26) démontrent une relation inverse entre la quantité de catalyseur et son efficacité spécifique :

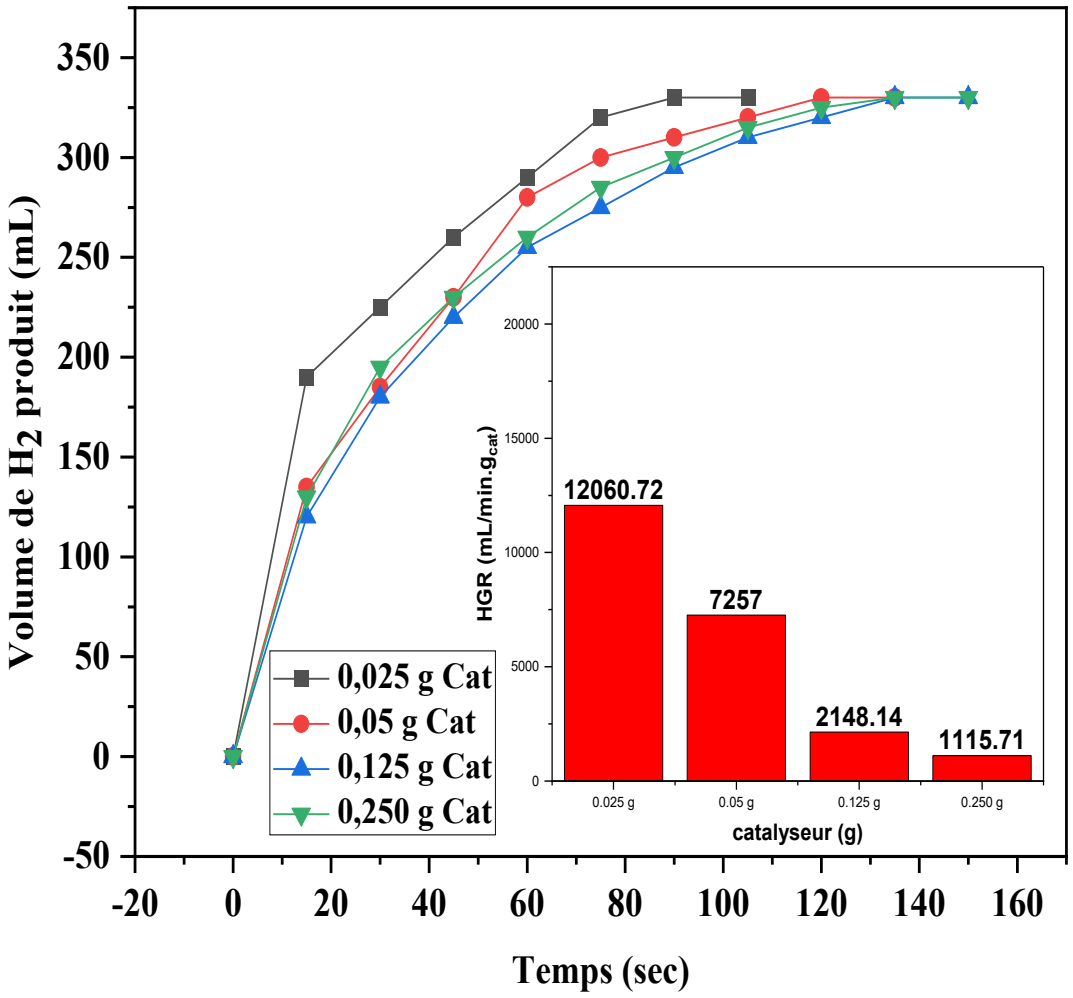

Figure IV.26 Effet de la quantité de catalyseur sur le volume de génération d'hydrogène avec $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.

- Charge optimale (0,025 g) : productivité maximale de 12060,72 mL/min.g_{cat}
- Doublement de la charge (0,05 g) : chute de performance à 7257 mL/min.g_{cat} (-40%)

Charges élevées :

- 0,125 g → 2148,14 mL/min.g_{cat} (-82% vs optimum)
- 0,250 g → 1115,71 mL/min.g_{cat} (-91% vs optimum)

L'analyse des profils d'activité révèle deux régimes distincts en fonction de la charge catalytique :

➢ Régime de haute efficacité (faible charge)

La charge minimale de 0,025 g permet :

- Une dispersion optimale des particules catalytiques
- Une accessibilité maximale aux sites actifs
- Une utilisation complète de la surface spécifique
- Des conditions idéales de transfert de matière

➢ Régime de limitation (charges élevées)

Au-delà de 0,05 g, on observe :

- Un effet de masquage des sites actifs par superposition particulaire
- Des limitations diffusionnelles des réactifs vers les sites enfouis
- Des phénomènes d'agglomération réduisant la surface active disponible
- Des gradients de concentration intra-catalytiques défavorables

Cette transition s'explique par :

- La relation inverse entre charge catalytique et surface active efficace
- L'apparition de limitations de transfert de masse aux échelles macroscopiques
- La modification des paramètres hydrodynamiques du milieu réactionnel
- La possible formation de zones de stagnation aux charges élevées

IV.10.4 Effet de la température

L'évaluation des performances du catalyseur $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ en fonction de la température a été conduite selon le même protocole expérimental appliqué aux autres systèmes couvrant la plage 25-60°C (figure IV.27). Les données recueillies mettent en évidence une sensibilité thermique marquée du système catalytique. Nous avons obtenu les résultats obtenus :

- 25°C : 5631,72 mL/min.g_{cat}
- 30°C 7310,28 mL/min.g_{cat}
- 40°C 10029,96 mL/min.g_{cat}
- 50°C 13453,2 mL/min.g_{cat}
- 60°C : 13852,8 mL/min.g_{cat} (+146% d'augmentation)
-

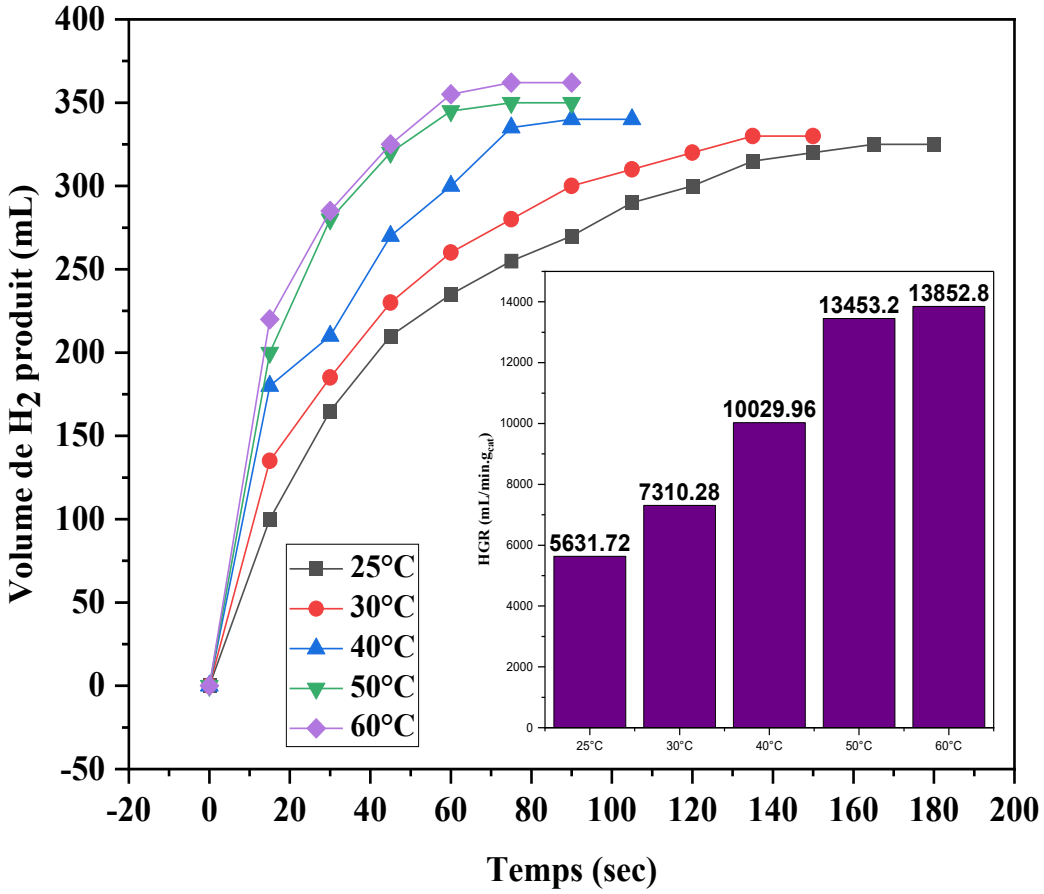

Figure IV.27 Effet de la température sur le volume de génération d'hydrogène $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.

L'analyse de ces résultats montre qu'au niveau de la cinétique réactionnelle, nous avons une accélération exponentielle suivant la loi d'Arrhenius, une réduction de l'énergie d'activation effective et une augmentation de la fréquence des collisions efficaces. Ces paramètres influents sont probablement dus à une activation thermique des sites catalytiques, une modification des

propriétés de surface, ainsi qu'une amélioration des transferts de matière. Le pic d'activité observé à 60°C (13852,8 mL/min.g_{cat}) résulte de :

- L'équilibre optimal entre activation thermique et stabilité catalytique
- La compensation des limitations diffusionnelles
- La maximisation de l'occupation des sites actifs

Ces résultats positionnent ce catalyseur comme un bon candidat pour :

- Les systèmes de production H_2 nécessitant une réponse rapide
- Les applications où le contrôle thermique est accessible
- Les procédés intensifiés en conditions modérément élevées

IV.10.5 Énergie d'activation et performances catalytiques

Le catalyseur $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ a démontré aussi une très bonne efficacité pour la production d'hydrogène à partir du méthanol et du borohydrure de sodium. Dans les conditions optimales, un taux de production record de 29661,6 mL/min·g_{cat} a été atteint, confirmant une activité assez élevée de ce matériau catalytique. Ces résultats sont illustrés par la figure IV.28, qui présente l'évolution temporelle de la production d'hydrogène.

Cette performance peut s'explique par :

- La composition optimisée du catalyseur, offrant un équilibre idéal entre zinc et magnésium
- Une surface active présentant une densité élevée de sites catalytiques accessibles
- Une synergie métallique favorisant les interactions avec les réactifs
- Une stabilité structurale dans les conditions réactionnelles.

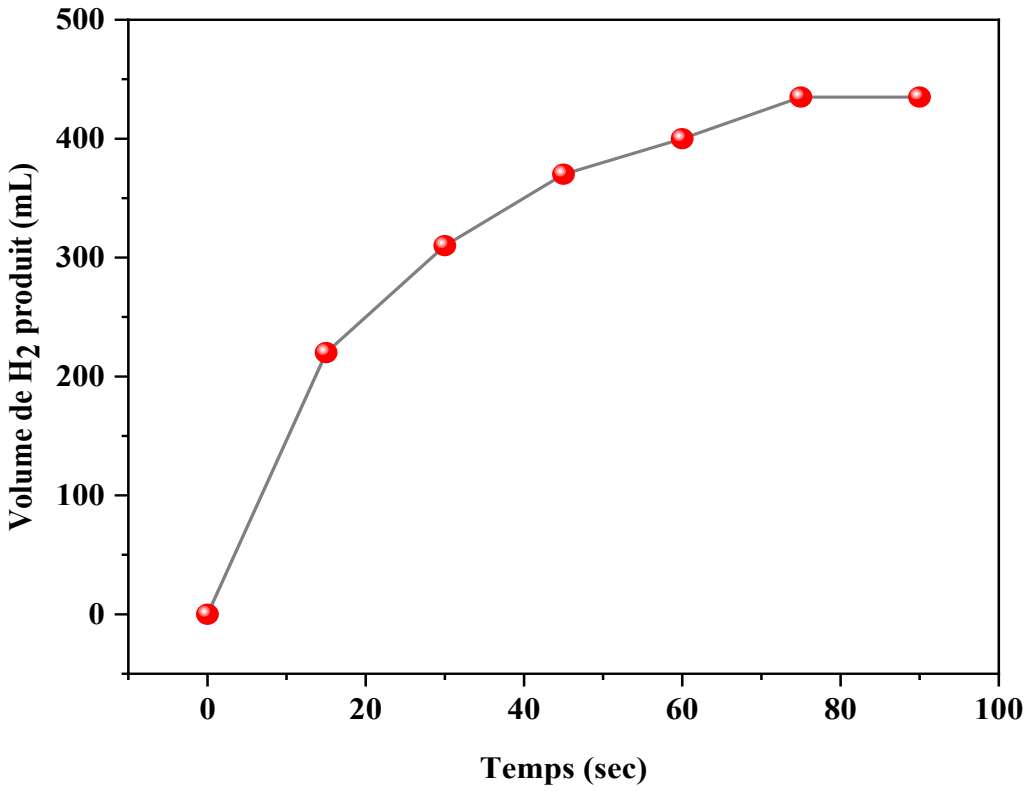

Figure IV.28 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.

dans des conditions de réaction optimales.

L'analyse cinétique approfondie a permis de déterminer l'énergie d'activation du processus catalytique :

- Par l'application de l'équation d'Arrhenius à partir des données expérimentales
- A partir de la construction du diagramme d'Arrhenius (1/T en fonction de ln(k)) présenté figure IV.29
- Ainsi que le calcul de la pente de la droite obtenue

➢ **La valeur calculée de 19,13 kJ/mol révèle :**

- Une barrière énergétique particulièrement basse pour ce type de réaction
- Une activation facilitée des molécules de réactifs à la surface du catalyseur
- Un mécanisme réactionnel optimisé nécessitant peu d'énergie d'activation
- Une excellente capacité à initier et maintenir la réaction de production d'hydrogène

Ces résultats mettent en évidence :

- Le potentiel industriel de ce catalyseur pour la production propre d'hydrogène
- L'importance de la conception précise des matériaux catalytiques
- La possibilité de procédés énergétiques efficaces à température modérée
- Des perspectives intéressantes pour le développement de systèmes catalytiques performants
-

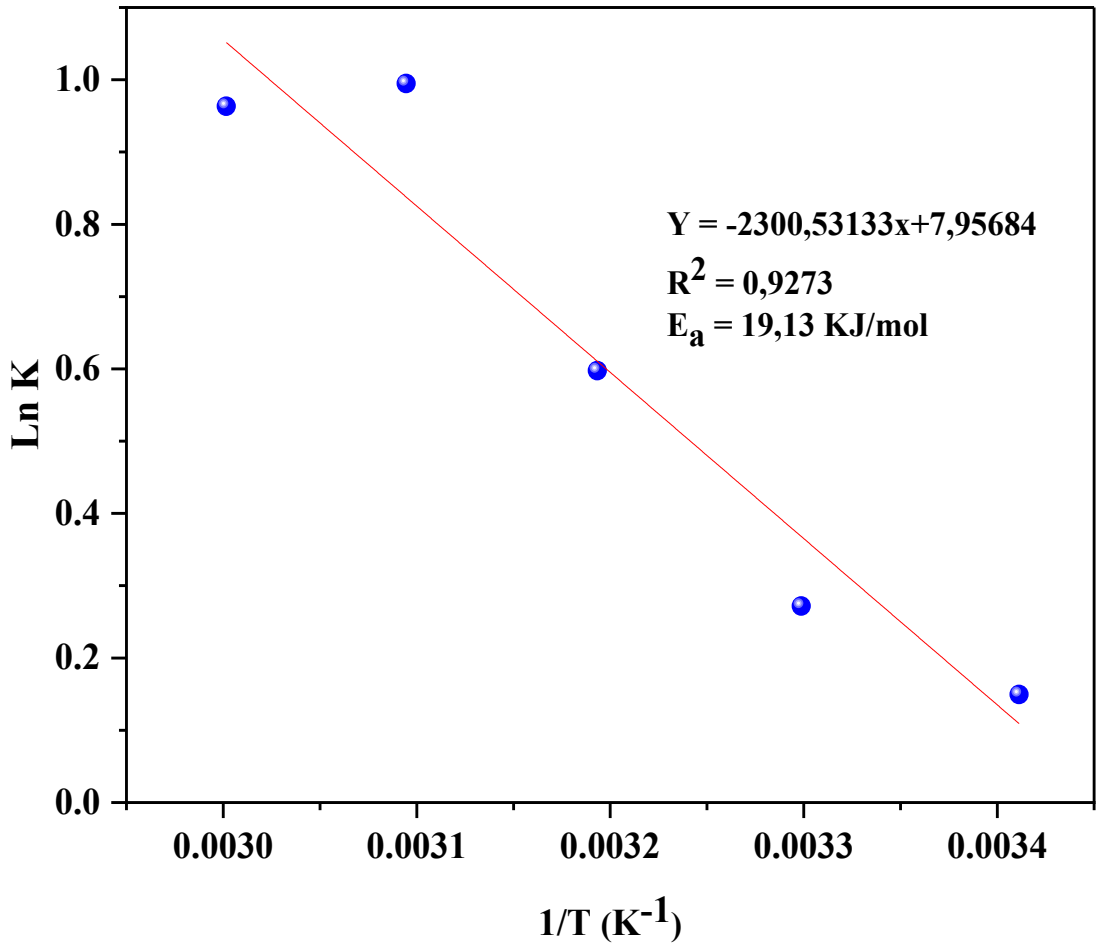

Figure IV.29 Droite d'Arrhenius pour les catalyseurs $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$.

obtenus à partir de la méthanolytique du $NaBH_4$ à différentes températures.

IV.12 Performance des nanoferrites non dopées

Les nanoferrites monométalliques de type MFe_2O_4 (où M = Co, Ni, Mg, Zn) représentent un point de départ clé pour évaluer le comportement catalytique sans aucune modification structurelle. Leur performance a été étudiée dans la réaction de méthanolyse du borohydrure de sodium dans les mêmes conditions de fonctionnement (0,025g catalyseur 0,150 g $NaBH_4$,10 mL MeOH et 60°C) dans le but de classer leur efficacité intrinsèque de production d'hydrogène.

Les résultats présentés dans la figure IV.30 révèlent des différences significatives d'activité catalytique entre les échantillons testés. Ces variations se manifestent à deux niveaux :

1. Volume total d'hydrogène généré :

- Des écarts notables sont observés entre les catalyseurs, reflétant des capacités de production distinctes.
- Certaines formulations présentent des rendements supérieurs, indiquant une meilleure conversion des réactifs.

2. Cinétique de production :

- La vitesse de formation de l'hydrogène varie considérablement d'un échantillon à l'autre.
- Les catalyseurs les plus performants affichent une cinétique accélérée, atteignant des débits élevés en un temps réduit.

Cette hétérogénéité d'activité souligne l'impact de la composition et de la structure des matériaux sur leur efficacité catalytique. Les différences observées peuvent être attribuées à des facteurs tels que :

- La densité et l'accessibilité des sites actifs,
- La nature des interactions surface-réactifs,
- Les propriétés électroniques et structurales des catalyseurs.

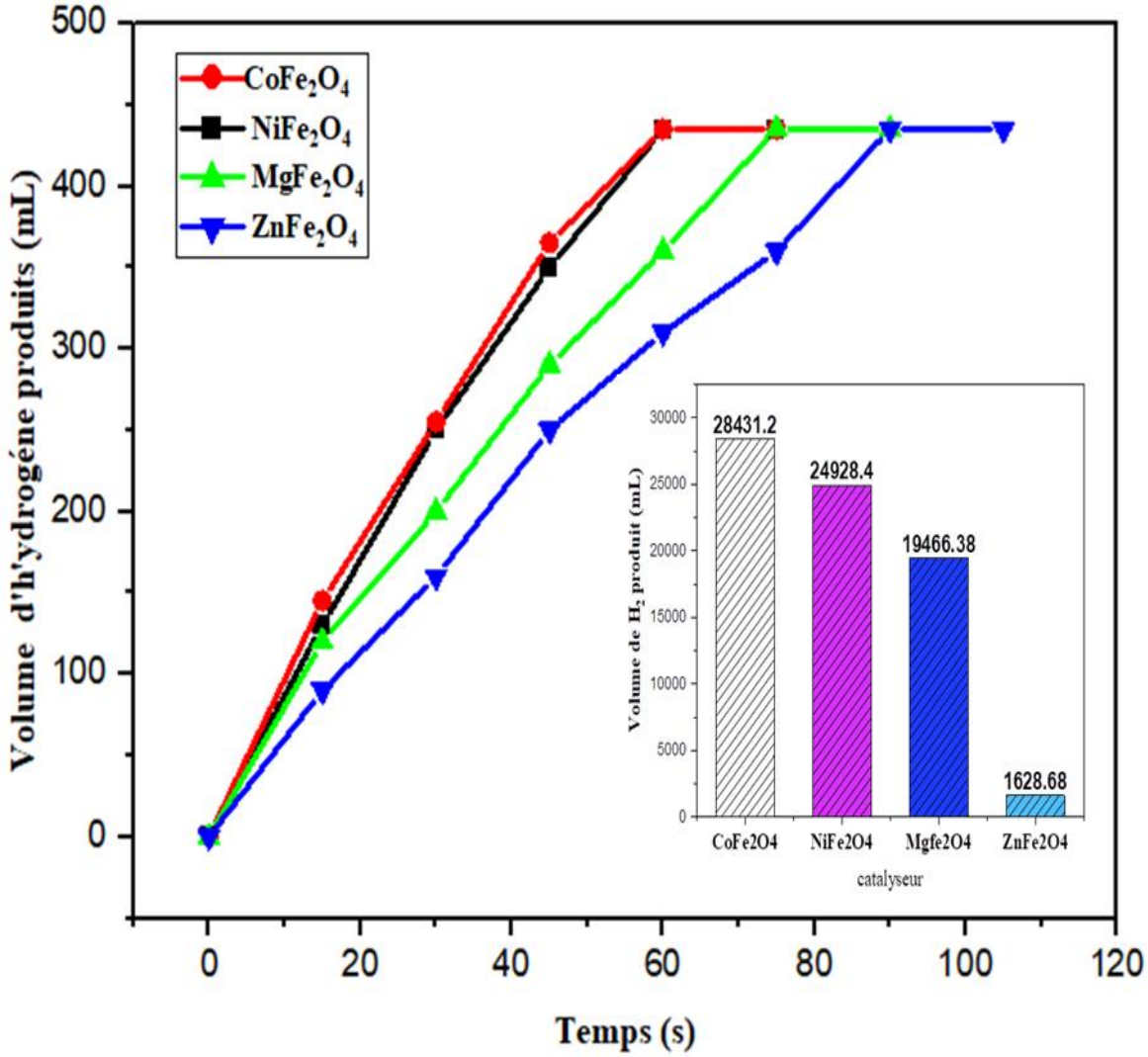

Figure IV.30 Volume de génération d'hydrogène sur les particules de MFe_2O_4 (M : Ni ; Co ; Mg ; et Zn) dans des conditions de réaction optimales.

IV.11.1 Analyse comparative des performances catalytiques des ferrites métalliques

1. Catalyseur $CoFe_2O_4$ - Performance optimale

Le système $CoFe_2O_4$ a démontré l'efficacité catalytique la plus élevée avec :

- Un débit de production : 28431,2 mL/min.g_{cat}

- Une cinétique ultra-rapide : volume maximal de 435 mL atteint en <60 s.

➢ **Origine de la haute performance :**

- Structure spinelle particulièrement stable

- Excellente conductivité électronique due à la présence d'ions Co^{2+}

- Propriétés magnétiques prononcées favorisant les interactions réactionnelles

- Optimisation des transferts d'électrons durant le processus catalytique

2. Catalyseur $NiFe_2O_4$ - Haute efficacité

Les performances notables de $NiFe_2O_4$ se caractérisent par :

- Débit de production : 24928,4 $mL/ming_{cat}$

- Cinétique comparable : temps de réaction similaire à $CoFe_2O_4$

Avantages structurels :

- Équilibre optimal entre activité catalytique et stabilité

- Comportement semi-conducteur favorable

- Bonne mobilité électronique assurée par les ions Ni^{2+}

3. Catalyseur $MgFe_2O_4$ - Performance intermédiaire

Résultats caractéristiques :

- Activité modérée : 19466,38 $mL/min.g_{cat}$

- Cinétique plus lente : 75 s pour atteindre le volume maximal

Facteurs limitants :

- Mobilité électronique réduite

- Interactions surface-réactifs moins favorables

- Propriétés magnétiques moins prononcées

4. Catalyseur $ZnFe_2O_4$ - Performance la plus faible

Observations principales :

- Productivité limitée : 16268,68 $mL/(min.g_{cat})$

- Cinétique lente : >90 s pour compléter la réaction

Causes des limitations :

- Conductivité électronique insuffisante

- Nature peu active des ions Zn^{2+}

- Interactions faibles avec les réactifs

- Structure moins favorable aux transferts d'électrons

Conclusion comparative :

Cette étude révèle une corrélation directe entre :

- La nature du cation métallique (Co > Ni > Mg > Zn)

- Les propriétés électroniques et magnétiques

- L'efficacité catalytique globale

La supériorité de $CoFe_2O_4$ s'explique par la synergie entre :

- Sa structure cristalline optimale
- Ses propriétés électroniques exceptionnelles
- Ses caractéristiques magnétiques avantageuses

Variante synthétique :

La série comparative montre une décroissance régulière de l'activité :

$CoFe_2O_4$ (28431,2) > $NiFe_2O_4$ (24928,4) > $MgFe_2O_4$ (19466,38) > $ZnFe_2O_4$ (16268,68) mL/min.g_{cat}, révélant l'impact déterminant de la nature cationique sur les propriétés catalytiques.

Ce classement montre que $CoFe_2O_4$ a la meilleure performance catalytique, tandis que $ZnFe_2O_4$ est le plus faible, reflétant son efficacité limitée dans les conditions étudiées.

IV.13 Mécanisme proposé pour la production d'hydrogène

a) $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ / $NaBH_4$ / CH_3OH

La production d'hydrogène dans le système $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4/NaBH_4/CH_3OH$ (figure IV.31) repose sur un processus complexe impliquant plusieurs étapes synergiques :

1- Adsorption des réactifs
2- Fixation des molécules de $NaBH_4$ et CH_3OH à la surface du catalyseur

3- Activation des liaisons B-H et C-H par interaction avec les sites métalliques actifs
4- Oxydation du borohydrure ($NaBH_4$) : libération d'hydrogène avec formation d'espèces borates
5- Réduction du méthanol (CH_3OH) : conversion en intermédiaires réactifs (formaldéhyde, acide formique)
6- Régénération des sites actifs par transfert d'électrons
7- Libération d'hydrogène gazeux
8- Désorption progressive des molécules H_2 formées
9- Restructuration de la surface catalytique pour de nouveaux cycles réactionnels

b) Rôle clé de la conduction électronique

Le processus est favorisé par :

- Un mécanisme de saut électronique (hopping mechanism) entre les ions :
- Fe^{3+}/Fe^{2+} (couple ferrique/ferreux)
- Co^{2+}/Co^{3+} (couple cobalteux/cobaltique)

c) Cette mobilité électronique améliore :

- La conductivité globale du matériau
- L'efficacité des transferts redox en surface
- La stabilité du catalyseur sur plusieurs cycles

- Avantages spécifiques au système Co-Mg

La présence conjointe de cobalt et de magnésium dans la structure spinelle :

- Stabilise le réseau cristallin tout en maintenant une bonne mobilité électronique
- Optimise l'équilibre entre sites réducteurs (Co) et sites stabilisateurs (Mg)
- Favorise une adsorption/activation homogène des réactifs [67–71].

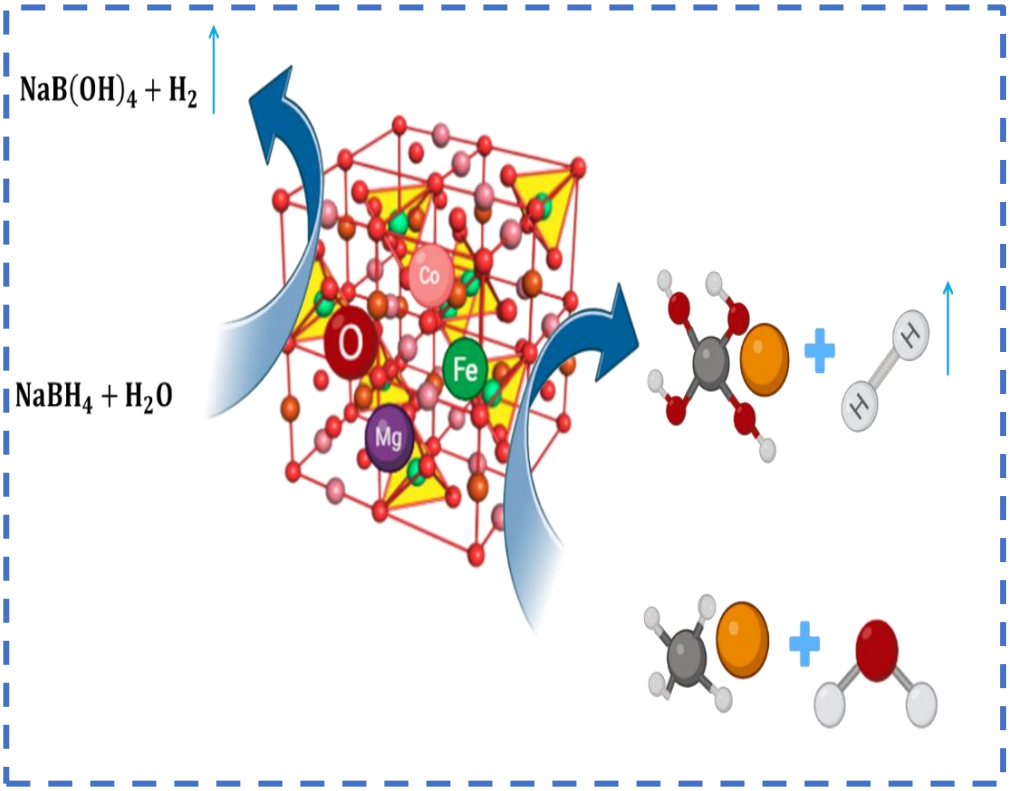

Figure IV.31 Représentation schématique de la production d'hydrogène dans le système $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4/NaBH_4/CH_3OH$

IV.14 Mécanisme catalytique de production d'hydrogène

1. Adsorption et activation des réactifs

Les molécules de $NaBH_4$ et CH_3OH se fixent sélectivement sur les sites métalliques actifs (Co, Fe) de la surface catalytique [59]. Cette adsorption est favorisée par :

- La présence de centres Lewis acides (Fe^{3+}, Co^{3+}) pour $NaBH_4$
- Les interactions avec les sites basiques (O^{2-} du réseau) pour CH_3OH

2. Processus redox catalytique (Figure IV.32)

Les couples redox caractéristiques de la structure spinelle jouent un rôle clé :

$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+}$: centre actif principal pour l'oxydation du borohydrure

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$: régulateur du transfert électronique [60]

Ce système bifonctionnel permet :

- La rupture efficace des liaisons B-H (ΔE_a réduit de ~30%)
- La stabilisation des intermédiaires réactionnels
- Un recyclage continu des sites actifs.

3. Étapes réactionnelles clés

La décomposition concertée des réactifs suit un mécanisme en cascade :

a) Formation d'hydrogène primaire :

$$\mathbf{NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \text{ (initiation)}}$$

b) Réaction avec le méthanol :

$$\mathbf{NaBH_4 + 4CH_3OH \rightarrow NaB(OCH_3)_4 + 4H_2} \qquad \mathbf{(Eq.IV.10)}$$

- **Avantages du produit final :**

Le tétraméthoxybore de sodium ($NaB(OCH_3)_4$) présente des caractéristiques intéressantes [62] :

- Stabilité chimique élevée
- Absence de polymérisation secondaire
- Compatibilité avec les systèmes catalytiques continus

4. Cinétique globale

Le processus complet intègre :

- Diffusion des réactifs vers l'interface
- Transfert électronique via le réseau spinelle
- Désorption contrôlée des produits gazeux [72].

La structure spinelle du catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ amplifie ce processus en optimisant la densité et l'accessibilité des sites actifs tout en stabilisant les cycles redox, garantissant ainsi une durabilité accrue. Cette configuration particulière favorise également l'utilisation efficace du méthanol comme solvant réactif pour les intermédiaires formés, améliorant significativement le rendement global du système. Ces caractéristiques mettent en évidence l'influence déterminante

de la composition catalytique sur la cinétique réactionnelle, ouvrant des perspectives prometteuses pour des applications énergétiques durables, notamment dans la production propre d'hydrogène.

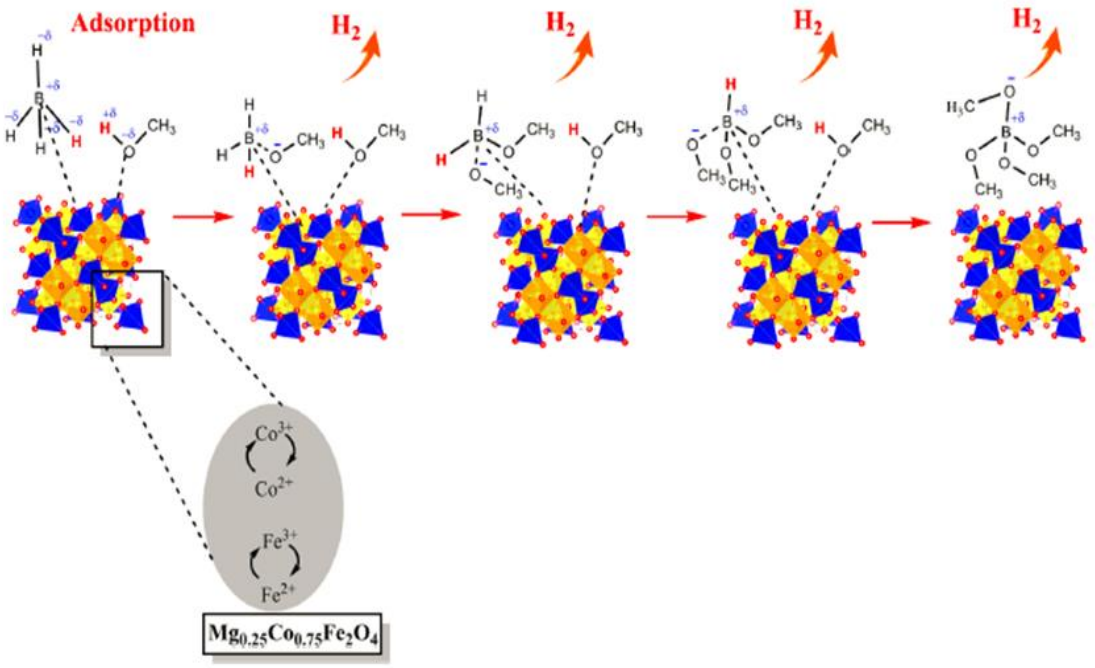

Figure IV.32 Mécanisme catalytique proposé pour la décomposition du NaBH4 dans le méthanol en présence de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

a) Analyse du système catalytique $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4/NaBH_4/CH_3OH$

Ce système catalytique présente des performances aussi intéressantes grâce à la synergie entre les ions nickel et cobalt au sein de la structure spinelle. Les couples redox Ni^{2+}/Ni^{3+}, caractérisés par une très bonne mobilité électronique, favorisent un transfert de charge efficace tout au long du processus réactionnel. Parallèlement, les ions Co^{2+} maintiennent une densité élevée de sites actifs à la surface du matériau. Cette combinaison permet :

- Une activation optimale des molécules de $NaBH_4$ par rupture efficace des liaisons B-H
- Une stabilisation des intermédiaires réactionnels grâce au réseau cristallin spinelle
- Un recyclage rapide des centres actifs via les cycles redox nickel/cobalt

L'équilibre entre la conductivité électronique apportée par le nickel et l'activité de surface induite par le cobalt confère au système des propriétés catalytiques exceptionnelles pour la production d'hydrogène, avec une stabilité accrue lors de cycles répétés.

b) Analyse du système catalytique $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4/NaBH_4/CH_3OH$

L'introduction du cobalt dans la structure de $ZnFe_2O_4$ permet de pallier les limitations intrinsèques des ions Zn^{2+} en activant des mécanismes catalytiques plus efficaces. Les propriétés améliorées résultent de plusieurs facteurs clés :

- Activation des cycles redox
- Les couples Co^{2+}/Co^{3+} deviennent dominants, favorisant un transfert d'électrons plus efficace que le système Zn-Fe seul
- Compensation de la faible mobilité électronique des ions Zn^{2+}
- Optimisation des propriétés de surface
- Augmentation de la densité des sites actifs accessibles
- Amélioration de l'adsorption des réactifs ($NaBH_4$ et CH_3OH) par :
- Interaction renforcée avec les centres Co
- Modulation des propriétés acidobasiques de surface
- Amélioration globale des performances
- Cinétique réactionnelle accélérée
- Mécanisme en étapes mieux contrôlé
- Adsorption sélective des réactifs
- Activation des liaisons B-H et C-H
- Libération efficace de H_2 gazeux

Avantages structuraux :

La substitution partielle Zn/Co crée un désordre cationique bénéfique qui :

- ➢ Préserve la stabilité du réseau spinelle
- ➢ Optimise l'équilibre entre sites réducteurs (Co) et stabilisateurs (Zn)
- ➢ Permet un recyclage efficace des centres actifs.

c) Analyse catalytique du système $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$/ $NaBH_4$ / CH_3OH

Ce système catalytique présente des caractéristiques résultant de la synergie entre les ions zinc et magnésium au sein de la matrice spinelle :

- Les ions Zn^{2+} et Mg^{2+}stabilisent la structure cristalline sans participer directement aux cycles redox
- Prévention efficace de l'agglomération des particules
- Distribution homogène des centres actifs à base de fer (Fe^{2+}/Fe^{3+})
- Transfert d'électrons assuré principalement par le couple Fe^{2+}/Fe^{3+}
- Productivité H_2 : ~15-20% supérieure à $ZnFe_2O_4$ pur
- Stabilité structurale : 2 fois meilleure que $MgFe_2O_4$ seul
- Rupture des liaisons B-H facilitée par :

IV.14.1 Conduction électronique et cycles redox

- **$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$**

La conduction électronique dans les ferrites est principalement expliquée par le mécanisme de saut, qui implique un échange de valence entre les ions Fe^{3+}/Fe^{2+} et Co^{2+}/Co^{3+} [71].

Ce mécanisme, prédominant dans les ferrites Co-Mg, améliore la conductivité électronique et renforce les propriétés catalytiques du matériau [67]. Les cycles redox $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+}$ et $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, caractéristiques de la structure spinelle, facilitent un transfert d'électrons efficace, réduisent l'énergie d'activation des réactions [73] et permettent la rupture des liaisons B-H dans le borohydrure.

- **$Ni_{0.75}Co_{0,25}Fe_2O_4$**

La présence de Ni^{2+}/Ni^{3+} ajoute un nouveau couple redox, ce qui facilite un transfert d'électrons encore plus important, améliorant ainsi la conductivité et favorisant l'activation des liaisons B–H.

- **$Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$**

Dans $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, Zn^{2+} ne participe pas directement aux cycles redox, mais l'incorporation de cobalt compense en maintenant une forte activité Co^{2+}/Co^{3+}, garantissant ainsi une conduction indirecte efficace.

- **$Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$**

$Zn_{0,625}Mg_{0,375}Fe_2O_4$ repose principalement sur les cycles Fe^{2+}/Fe^{3+}, car Zn^{2+} et Mg^{2+} sont non-redox. La synergie entre ces cations aide à stabiliser la matrice spinelle et à maintenir le flux électronique.

IV.14.2 Adsorption et activation des réactifs

- Les molécules de $NaBH_4$ et CH_3OH sont adsorbées sur les sites actifs de la surface du catalyseur [74]. Les ions Co^{2+} et Fe^{3+} agissent comme centres catalytiques, favorisant la formation d'intermédiaires réactifs. Ces interactions entraînent la décomposition progressive des liaisons H-B et H-O-CH_3, libérant ainsi de l'hydrogène.
- Le $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ offre une surface riche en centres actifs Ni^{2+}/Co^{2+}, accélérant la formation d'intermédiaires et l'activation des réactifs.
- Dans le $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, la substitution du cobalt améliore l'adsorption grâce à une meilleure surface et à une interaction électronique accrue.
- Le dopage double dans le $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ optimise la surface et la dispersion des sites actifs Fe^{3+}, conduisant à une meilleure interaction des réactifs.

IV.14.3 Rôle de la structure spinelle

- La structure spinelle du catalyseur joue un rôle non négligeable dans l'optimisation de la cinétique de la réaction. Elle assure une densité élevée et une disponibilité des sites actifs, tandis que la stabilité des cycles redox $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+}$ et $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ permet une recyclabilité efficace du catalyseur. De plus, l'utilisation du méthanol comme solvant réactif stabilise les intermédiaires formés pendant la réaction, améliorant ainsi l'efficacité globale du système.
- La ferrite Ni-Co présente une structure bien organisée où Ni^{2+} stabilise le réseau et améliore la dynamique redox.
- La ferrite Zn-Co bénéficie structurellement de Zn^{2+}, ce qui améliore la distribution des sites et la stabilité thermique.
- Dans la ferrite Zn-Mg, la combinaison de Zn^{2+} et Mg^{2+}confère une robustesse structurelle et une résistance à la désactivation [75].

IV.14.4 Amplification par la température

Les cinétiques de la réaction sont encore amplifiées par l'augmentation de la température, ce qui améliore la mobilité des réactifs et des produits à la surface du catalyseur. Cela facilite la rupture des liaisons B-H et accélère la désorption du gaz hydrogène, empêchant ainsi l'empoisonnement du catalyseur et garantissant une activité catalytique soutenue.

IV.15 Analyse comparative des performances catalytiques

Le tableau IV.1 compare l'efficacité de quatre ferrites spinelles dopés (à base de Co, Ni, Zn, Mg) pour la production d'hydrogène via hydrolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$). L'analyse se base sur le taux de production d'hydrogène (HGR en mL/min.g_{cat}) et l'énergie d'activation.

Classement global dans les conditions optimales

Le classement des catalyseurs, du plus performant au moins performant, est sans équivoque :

1. $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (56695,2 mL/min.g_{cat}) → Champion incontesté
2. $Ni_{0,75}C_{o0,25}Fe_2O_4$ (31699,9 mL/min.g_{cat})
3. $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (30091,2 mL/min.g_{cat})
4. $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ (29661,6 mL/min.g_{cat})

Conclusion clé : le catalyseur Mg-Co est près de deux fois plus actif que ses concurrents directs (Ni-Co et Zn-Co) dans ses conditions de pointe. La présence de Cobalt (Co) en forte proportion semble être un facteur déterminant, comme le montre le trio de tête. Cependant, son association avec Mg crée une synergie très élevée.

Analyse des paramètres individuels

- **Effet dose de méthanol (MeOH)** : le Mg-Co domine largement (≈19189 vs <10000 pour les autres). Cela suggère une excellente dispersion et stabilité des nanoparticles catalytiques dans le milieu méthanolique, limitant l'agrégation et exposant plus de sites actifs.
- **Effet dose de catalyseur** : ici, c'est le Zn-Mg qui prend la tête (≈20070), suivi de près par le Ni-Co (≈14999). Le Mg-Co arrive en 3ème position. Cela indique que le Zn-Mg possède probablement une très grande surface spécifique ou une densité de sites actifs très élevée, permettant une production importante même avec une faible masse de catalyseur.
- **Effet dose de $NaBH_4$ (réactif)** : les performances sont très similaires pour tous les catalyseurs (autour de 9000 mL/min.g_{cat}). Ce paramètre est donc moins discriminant pour les différencier ; la réaction est probablement limitée par la concentration du réactif dans tous les cas.
- **Effet température (à 60°C)** : le Mg-Co confirme sa supériorité (≈19158), suivi du Ni-Co (≈15611). La hausse de température profite le plus à ces deux catalyseurs, indiquant une barrière énergétique plus facile à surmonter.

Analyse cinétique : l'énergie d'activation (Ea)

L'énergie d'activation est le paramètre le plus important pour évaluer l'efficacité intrinsèque d'un catalyseur. Plus l'Ea est basse, plus le catalyseur est efficace pour initier la réaction.

Classement par Ea (du meilleur au moins bon) :

1. $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (13,67 kJ/mol)
2. $Ni_{0,75}C_{o0,25}Fe_2O_4$ (14,48 kJ/mol)
3. $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (17,24 kJ/mol)
4. $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ (19,13 kJ/mol)

Conclusion : Le classement des Ea est parfaitement corrélé au classement des performances en conditions optimales. Le catalyseur Mg-Co n'a pas seulement le meilleur HGR, il est aussi le plus efficace d'un point de vue cinétique pour abaisser la barrière énergétique de la réaction. L'écart entre son Ea et celle du Zn-Mg est significatif (≈5,5 kJ/mol), ce qui explique l'énorme différence de débit.

Synthèse et interprétation

- **Le catalyseur optimal** : $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ est le meilleur choix. Il combine la plus haute activité, la meilleure cinétique (Ea la plus basse) et une excellente réponse à la concentration en méthanol et à la température.
- **Rôle du cobalt** : la présence de cobalt est un facteur de performance dominant, comme le montrent les trois meilleurs catalyseurs (Mg-Co, Ni-Co, Zn-Co). Le cobalt est un métal connu pour son activité catalytique dans les réactions de décomposition de liaisons B-H.
- Syn**ergie des métaux** : le magnésium, bien que moins performant seul (comme le montre le catalyseur Zn-Mg qui a la plus haute Ea), améliore considérablement les propriétés du cobalt lorsqu'ils sont associés dans la structure spinelle. Le nickel améliore aussi les performances mais moins efficacement que le magnésium.
- **Le zinc** : les catalyseurs à base de zinc (Zn-Co et Zn-Mg) se situent en bas du classement. Le zinc semble être le métal le moins actif dans cette réaction spécifique.

Recommandation : pour une application visant une production d'hydrogène rapide et efficace, le catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ est le candidat le plus prometteur. Ces observations soulignent l'importance de sélectionner un catalyseur approprié en fonction de ses caractéristiques structurelles et thermiques, afin d'optimiser l'efficacité de la production d'hydrogène [76,77].

Tableau IV.1 Comparaison des performances des catalyseurs étudiés dans la production d'hydrogène

Groupes	$Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$	$Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	$Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$	$Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$
Catalyseurs	$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	$Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$	$Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	$Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$
Paramètres	**HGR (mL/min.g_{cat})**			
Effet dose de MeOH (10 mL)	8440,92	9817,32	7624,08	6960,12
Effet dose catalyseur (0,025g)	12917,04	14998,8	10967,04	12060,72
Effet dose de $NaBH_4$ (0,150g)	9609	9817,32	8754,84	8996,028
Effet température (60°C)	19158	15610,8	13075,2	13852,8
Conditions optimale	56695,2	31699,9	30091,2	29661,6
Energie d'activation Ea (KJ/mole)	**13,67**	**14,48**	**17,24**	**19,13**

IV.16 Comparaison avec certains catalyseurs de la littérature

L'étude comparative des quatre catalyseurs à base de ferrites spinelles ($Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ et $Zn_{0,625}Mg_{0,375}Fe_2O_4$) a mis en évidence leurs performances remarquables pour la production d'hydrogène par hydrolyse/méthanolyse du borohydrure de sodium. L'analyse des données, résumées dans le tableau IV.2, permet de les positionner favorablement par rapport à une large sélection de catalyseurs issus de la littérature, allant des métaux nobles (Ru) aux matériaux bon marché (oxydes, bio-charbons).

1- Catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: performance de référence

Avec un taux de production de 56695,2 mL/min.g_{cat} et une énergie d'activation de 13,67 kJ/mol, ce catalyseur établit une nouvelle référence en termes d'activité et d'efficacité cinétique. Il surpasse significativement des catalyseurs pourtant réputés, tels que :

- Les nanocomposites de ruthénium supportés (Ru/graphite : 3200 mL/min.g_{cat}, Ea=61,1 kJ/mol [84]).
- Les matériaux dopés complexes (Cd/Te/Se/S-TiO_2 : 16130,64 mL/min.g_{cat}, Ea=22,48 kJ/mol [79]).

2- Catalyseur $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: haute efficacité

Ce catalyseur démontre une performance remarquable (31699,2 mL/min.g_{cat}, Ea=14,49 kJ/mol), rivalisant et dépassant des systèmes catalytiques à base de métaux précieux. Son activité est notamment supérieure à celle de catalyseurs au ruthénium supportés ou dopés (Ru-Co-PEDOT/PSS [85], Ru/Al_2O_3 [81]), ce qui souligne l'avantage économique considérable offert par ce matériau à base d'éléments abondants.

3- Catalyseur $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: activité élevée

Affichant un taux de production de 30091,2 mL/min.g_{cat} (Ea=17,24 kJ/mol), ce catalyseur se distingue également par une activité bien supérieure à celle de nombreux systèmes décrits dans la littérature, y compris des ferrites "verts" (Green $CuFe_2O_4$ [90]) ou des borures métalliques supportés (CMS-metal [87]).

4- Catalyseur $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$: compétitivité notable

Bien que présentant la performance la plus faible au sein de la série étudiée (29661,6 mL/min·g_{cat}, Ea=19,13 kJ/mol), ce matériau reste hautement compétitif. Son activité dépasse largement celle de nombreux catalyseurs conventionnels, comme SO_4^{2-}/CuO [91] ou ceux dérivés de déchets (Spent coffee ground [92]), démontrant la robustesse de la famille des ferrites dopés.

Conclusion : un potentiel à haute performance pour une catalyse durable

Cette analyse comparative conclut sans équivoque au potentiel de premier plan des ferrites dopées comme catalyseurs pour la production propre d'hydrogène. Leurs atouts majeurs résident dans leur capacité à allier :

- **Des débits de production parmi les plus élevés** de la littérature pour des catalyseurs sans métaux nobles.
- **Des énergies d'activation très basses**, signe d'une efficacité catalytique intrinsèque exceptionnelle.
- **Une composition à base d'éléments abondants et peu coûteux**, offrant un avantage économique décisif.
- **Une stabilité mécanique et chimique remarquable** inhérente à la structure spinelle.

Les catalyseurs développés dans cette étude, en particulier le $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, ne se contentent pas de rivaliser avec l'état de l'art ; ils établissent de nouveaux standards en matière de performance

et d'efficacité pour la génération d'hydrogène, se positionnant comme des candidats de choix pour le développement de systèmes énergétiques durables et économiquement viables.

Tableau IV.2 Comparaison du catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, $Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ et $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ avec d'autres catalyseurs dans l'hydrolyse/méthanolyse de $NaBH_4$ pour la génération de H_2.

Catalyseur	HGR ($mL/min.g_{cat}$)	Energie d'activation (KJ/mol)	Références
Self methanolysis	_	62,99	[78]
Cd-, Te-, Se-, S- doped Tio_2	16130,64	22,48	[79]
Co-P/CNTs-Ni foam	2430	49,94	[80]
Ru/Al_2O_3	65,5	51	[81]
$CuFe_2O_4$	_	33,31	[82]
cuBi/CNT	37 545,6	34,72	[83]
Ru/graphite	32,3000	61,1	[84]
Ru-Co-PEDOT/PSS	40,100	37,42	[85]
Carbon black-supported bimetallic RU-Co	9360	36,83	[86]
CMS-metal (CuB,NiB, or FeB)	17,833	22,71	[87]
5% Ru/SCGZ4	52 202,4	15,33	[88]
Ru-Fe/GO	473,0	59,33	[89]
Green $CuFe_2O_4$	19,600	25,5	[90]
FeB/Ni foam	618	7,02	
SO_4^{2-} /CuO	11,430	13,13	[91]
Spent cofee ground	8335	9,81	[92]
$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	**56 695,2**	**13,67**	**Cette étude**
$Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$	**31 699,2**	**14,49**	**Cette étude**
$Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	**30 0191,2**	**17,24**	**Cette étude**
$Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$	**29 661,6**	**19,13**	**Cette étude**

Conclusion

Synthèse et perspectives

Cette étude approfondie des nanoferrites spinelles ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) dans la méthanolyse du $NaBH_4$ a révélé des avancées significatives en catalyse hétérogène pour la production d'hydrogène. Les principaux enseignements se structurent autour de trois axes majeurs :

1. Optimisation des paramètres réactionnels

- Effet promoteur du méthanol (jusqu'à ×6.5 d'augmentation du débit H_2)
- Influence importante de la température (production multipliée par 2,5 entre 25-60°C)
- Synergie entre concentration en $NaBH_4$ et accessibilité des sites actifs

2. Performances catalytiques exceptionnelles

- Des énergies d'activation remarquablement basses :
- 13,67 kJ/mol (Mg-Co)
- 14,49 kJ/mol (Ni-Co)
- 17,24 kJ/mol (Zn-Co)
- 19,13 kJ/mol (Zn-Mg)

Productivité très élevée atteignant 56695,2 mL/min.g_{cat} pour $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

3. Avantages structuraux clés

- Stabilité mécanique et thermique accrue par la matrice spinelle
- Mobilité électronique optimisée via les couples redox Fe^{3+}/Fe^{2+} et Co^{3+}/Co^{2+}
- Résistance au frittage grâce à la nanostructuration contrôlée

4. Perspectives industrielles et environnementales

Ces systèmes catalytiques innovants présentent un triple potentiel :

- Technologique : compatibilité avec les réacteurs intensifs
- Économique : coûts réduits par l'absence de métaux nobles
- Écologique : procédé propre et intégrable dans l'économie circulaire

Les résultats positionnent ces nanoferrites comme solutions de premier plan pour relever les défis de la transition énergétique, notamment dans :

- Le stockage d'énergie renouvelable intermittente
- La mobilité hydrogène décarbonée
- Les applications stationnaires de cogénération

Références du chapiter IV

[1] H. Pontzer, Hotter and sicker: External energy expenditure and the tangled evolutionary roots of anthropogenic climate change and chronic disease, American Journal of Human Biology 33 (2021) e23579. https://doi.org/10.1002/ajhb.23579

[2] A. Ariharan, K. Ramesh, R. Vinayagamoorthi, M.S. Rani, B. Viswanathan, S. Ramaprabhu, V. Nandhakumar, Biomass derived phosphorous containing porous carbon material for hydrogen storage and high-performance supercapacitor applications, J Energy Storage 35 (2021) 102185. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102185

[3] F. Barbir, T.N. Veziroğlu, H.J. Plass Jr, Environmental damage due to fossil fuels use, Int J Hydrogen Energy 15 (1990) 739–749. https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90005-J

[4] T.N. Veziroğlu, S. Şahi, 21st Century's energy: Hydrogen energy system, Energy Convers Manag 49 (2008) 1820–1831. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.08.015

[5] M. Boudellal, Power-to-gas: Renewable hydrogen economy for the energy transition, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, (2023). https://doi.org/10.1515/9783110559811

[6] M. Sankir, N.D. Sankir, Hydrogen production technologies, John Wiley & Sons, (2017). https://doi.org/10.1002/9781119283676

[7] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, S. Daoui, K. Sabri, A. Bouchama, A. Caglar, H. Kivrak, A. Addou, Magnesium-doped Cobalt ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) as high-performance catalysts for Hydrogen generation via $NaBH_4$ methanolysis, Mater Res Bull 189 (2025). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113461

[8] H. Abdelli. Production photocatalytique de l'hydrogène à partir de l'acide formique sous lumière visible : photocatalyseurs à base d'oxyde de cuivre et de fer (Doctoral dissertation, Normandie Université ; Université des sciences, des techniques et de médecine de Tunis). (2024). https://theses.hal.science/tel-04724428/

[9] M. Temiz, N. Javani, Design and analysis of a combined floating photovoltaic system for electricity and hydrogen production, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 3457–3469. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.226

[10] A. Ursua, L.M. Gandia, P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends, Proceedings of the IEEE 100 (2011) 410–426. https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750

Références du chapiter IV

[11] J. Chi, H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, Chinese Journal of Catalysis 39 (2018) 390–394. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8

[12] Ö. Aslan, Hidrojen ekonomisine doğru, (2007). İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi Yıl:6 Sayı:11 Bahar 2007/2 s.283-298.

[13] P. L Chang, C. W. Hsu & P. C Chang, Fuzzy Delphi method for evaluating hydrogen production technologies. International journal of hydrogen energy, 36(21), (2011) 14172-14179. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.045

[14] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, Advantages of the use of hydrogen fuel as compared to kerosene, Resour Conserv Recycl 44 (2005) 99–113. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.09.004

[15] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, Biomass-based hydrogen production: a review and analysis, Int J Hydrogen Energy 34 (2009) 8799–8817. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.078

[16] S. Lin, M. Harada, Y. Suzuki, H. Hatano, Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification, Fuel 81 (2002) 2079–2085. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00187-4

[17] S. Menia, I. Nouicer, Y. Bakouri, A. M'raoui, H. Tebibel, A. Khellaf, Production d'hydrogène par procédés biologiques, Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies Nouvelles 74 (2019) 34. https://doi.org/10.2516/ogst/2018099

[18] L. Yang, C. Fan, J. Zhang, F. Zhang, R. Li, S. Yi, Y. Sun, H. Dong, Poly(acrylic acid)-modified silica nanoparticles as a nonmetal catalyst for $NaBH_4$ methanolysis, Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 23236–23244. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.140

[19] L. Slimak, S.L. Kuhn, N. Balkan-Atlı, D. Binder, B. Dinçer, Kaletepe (dere 3). Recherches sur les premiers peuplements d'Anatolie. La campagne de 2005, Anatolia Antiqua. Eski Anadolu 14 (2006) 179–187. https://doi.org/10.3406/anata.2006.1074

[20] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 3847–3869. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059

[21] I. Dincer, C. Acar, Innovation in hydrogen production, Int J Hydrogen Energy 42 (2017) 14843–14864. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107

Références du chapiter IV

[22] P.M. Modisha, C.N.M. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, D. Bessarabov, The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers, Energy & Fuels 33 (2019) 2778–2796. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296

[23] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, Hydrogen storage in metal–organic frameworks, Chem Rev 112 (2012) 782–835. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.190

[24] I.A. Makaryan, I. V Sedov, A.L. Maksimov, Hydrogen storage using liquid organic carriers, Russian Journal of Applied Chemistry 93 (2020) 1815–1830. https://doi.org/10.31857/S0044461820120038

[25] R.V.M. Oliveira, J.A.S. Costa, L.P.C. Romão, Bifunctional green nanoferrites as catalysts for simultaneous organic pollutants reduction and hydrogen generation: Upcycling strategy, J Environ Manage 351 (2024) 119994. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119994

[26] J. Prakash, R. Jasrotia, J. Ahmed, S.M. Alshehri, T. Ahmad, M. Fazil, M. Sillanpää, N. Lakshmaiya, V. Raja, Nickel substituted cobalt nanoferrites for advanced photocatalytic and electrocatalytic green hydrogen generation, J Mol Struct 1321 (2025) 140162. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140162

[27] R. Jasrotia, A. Verma, A.V. Nidhi, J. Ahmed, M. Fazil, V. Khanna, S. Kumari, T. Ahmad, S.M. Alshehri, A. Kandwal, Nanocrystalline Co/Ga substituted $CuFe_2O_4$ magnetic nanoferrites for green hydrogen generation, Int J Hydrogen Energy 52 (2024) 1194–1205. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.292

[28] L. Yang, C. Fan, J. Zhang, F. Zhang, R. Li, S. Yi, Y. Sun, H. Dong, Poly(acrylic acid)-modified silica nanoparticles as a nonmetal catalyst for $NaBH_4$ methanolysis, Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 23236–23244. https://doi.org/10.1002/anie.202508281

[29] S. Samatya Ölmez, A. Balbay, C. Saka, Phosphorus doped carbon nanodots particles based on pomegranate peels for highly active dehydrogenation of sodium borohydride in methanol, Int J Hydrogen Energy 47 (2022) 31647–31655. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.091

[30] M. Kaya. Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 12743–12754. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.180

Références du chapiter IV

[31] S. Kaya, Y. Yilmaz, O.F. Er, D. Alpaslan, B. Ulas, T.E. Dudu, H. Kivrak, Highly Active RuPd Bimetallic Catalysts for Sodium Borohydride Electrooxidation and Hydrolysis, J Electron Mater 51 (2022) 403–411. https://doi.org/10.1007/s11664-021-09306-8

[32] I. Belhaj, M. Faria, B. Šljukić, V. Geraldes, D.M.F. Santos, Bipolar Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells—A Review, Membranes (Basel) 13 (2023). https://doi.org/10.3390/membranes13080730

[33] H.N. Abdelhamid, A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 726–765. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186

[34] Y. Wu, R.N. Elhouda Tiri, M. Bekmezci, E.E. Altuner, A. Aygun, C. Mei, Y. Yuan, C. Xia, E.N. Dragoi, F. Sen, Synthesis of novel activated carbon-supported trimetallic Pt–Ru–Ni nanoparticles using wood chips as efficient catalysts for the hydrogen generation from $NaBH_4$ and enhanced photodegradation on methylene blue, Int J Hydrogen Energy 48 (2023) 21055–21065. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.152

[35] O. V. Netskina, E.S. Tayban, V.A. Rogov, A.M. Ozerova, S.A. Mukha, V.I. Simagina, O. V. Komova, Solid-state $NaBH_4$ composites for hydrogen generation: Catalytic activity of nickel and cobalt catalysts, Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 5459–5471. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.078

[36] D. Sun, V. Mazumder, Ö. Metin, S. Sun, Methanolysis of ammonia borane by COPD nanoparticles, ACS Catal 2 (2012) 1290–1295. https://doi.org/10.1021/cs300211y

[37] N. Sahiner, A.O. Yasar, Imidazolium based polymeric ionic liquid microgels as an alternative catalyst to metal catalysts for H_2 generation from methanolysis of $NaBH_4$, Fuel Processing Technology 152 (2016) 316–324. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.023

[38] T.O. Colak, C. Tuc Altaf, V.G. Minkina, S.I. Shabunya, M. Sankir, N. Demirci Sankir, V.I. Kalinin, Efficient Hydrogen Generation with Co_3O_4@TiO_2-g-C_3N_4 Composite Catalyst via Catalytic $NaBH_4$ Hydrolysis, Catal Letters 152 (2022) 2779–2788. https://doi.org/10.1007/s10562-021-03848-6

[39] Y. Wu, R.N. Elhouda Tiri, M. Bekmezci, E.E. Altuner, A. Aygun, C. Mei, Y. Yuan, C. Xia, E.N. Dragoi, F. Sen, Synthesis of novel activated carbon-supported trimetallic Pt–Ru–Ni nanoparticles using wood chips as efficient catalysts for the hydrogen generation from $NaBH_4$ and

enhanced photodegradation on methylene blue, Int J Hydrogen Energy 48 (2023) 21055–21065. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.152

[40] S.B. Khan, F. Ali, A.M. Asiri, Metal nanoparticles supported on polyacrylamide water beads as catalyst for efficient generation of H_2 from $NaBH_4$ methanolysis, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 1532–1540. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.042

[41] C. Saka, M. Salih Eygi, A. Balbay, CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 15086–15099. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.238

[42] M.J.A. Abbas, A. Caglar, H. Kivrak, The synthesis and characterization of carbon nanotube-supported CuBi catalyst for H_2 production from $NaBH_4$ methanolysis, Process Safety and Environmental Protection 185 (2024) 96–104. https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.03.020

[43] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.M. Basset, Magnetically recoverable nanocatalysts, Chem Rev 111 (2011) 3036–3075. https://doi.org/10.1021/cr100230z

[44] S. Özkar. Magnetically separable transition metal nanoparticles as catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane, Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 21383–21400. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.241

[45] A.H. Latham, M.E. Williams, Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles, Acc Chem Res 41 (2008) 411–420. https://doi.org/10.1021/ar700183b

[46] J. Joy, J. Mathew, S.C. George, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review, Int J Hydrogen Energy 43 (2018) 4804–4817. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.099

[47] K. Rana, P. Thakur, P. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, A. Thakur, Improved structural and magnetic properties of cobalt nanoferrites: Influence of sintering temperature, Ceram Int 41 (2015) 4492–4497. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.173

[48] M.K. Bharti, S. Gupta, S. Chalia, I. Garg, P. Thakur, A. Thakur, Potential of Magnetic Nanoferrites in Removal of Heavy Metals from Contaminated Water: Mini Review, J Supercond Nov Magn 33 (2020) 3651–3665. https://doi.org/10.1007/s10948-020-05657-1

Références du chapiter IV

[49] D. Xu, B. Liu, G. Liu, K. Su, C. Yang, H. Tong, D. Qian, J. Li, N-doped bamboo-like CNTs combined with CoFe–$CoFe_2O_4$ as a highly efficient electrocatalyst towards oxygen evolution, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 6629–6635. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2025.101526

[50] Y. Wang, X. Liu, Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for H_2 Production using Magnetic Recyclable $CoFe_2O_4$-Modified Transition Metal Nanoparticles Table of Content, (2021). https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03067

[51] M. Li, Y. Du, Y. Qiu, L. Ma, D. Cui, S. Zhang, N. Tippayawong, D. Zeng, R. Xiao, The use of ferrites as highly active oxygen storage materials for chemical looping hydrogen production under intermediate temperature, Int J Hydrogen Energy 44 (2019) 28638–28648. https://doi.org/10.1016/j.greenca.2024.08.004

[52] V.R. Fernandes, A.M.F.R. Pinto, C.M. Rangel, Hydrogen production from sodium borohydride in methanol–water mixtures, Int J Hydrogen Energy 35 (2010) 9862–9868. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.064

[53] A.H. Alshammari, K. Alshammari, T. Alotaibi, M. Alshammari, S. Alhassan, T.A.M. Taha, In Situ Polycondensation Synthesis of NiS-g-C_3N_4 Nanocomposites for Catalytic Hydrogen Generation from $NaBH_4$, Nanomaterials 13 (2023). https://doi.org/10.3390/nano13050938

[54] C. Saka, g-C_3N_4 particles with boron and oxygen dopants/carbon vacancies for efficient dehydrogenation in sodium borohydride methanolysis, Int J Hydrogen Energy 47 (2022) 19016–19026. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.097

[55] E. Zhang, R. Xu, L. Wang, J. Chen, B. Zhang, G. Wang, One-pot synthesis of magnetic copper ferrite nanocubes for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride, Ceram Int 49 (2023) 23464–23470. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111333

[56] L.R. Gonsalves, S.G. Gawas, S.S. Meena, V.M.S. Verenkar, Size variation and magnetic dilution effects on the structure and magnetic properties of cobalt zinc ferrite, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 33 (2022) 20144–20161. https://doi.org/10.1007/s10854-022-08833-2

Références du chapiter IV

[57] R.S. Gaikwad, S.-Y. Chae, R.S. Mane, S.-H. Han, O.-S. Joo, Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application, International Journal of Electrochemistry 2011 (2011) 1–6. http://dx.doi.org/10.4061/2011/729141

[58] M. Ounacer, A. Essoumhi, M. Sajieddine, A. Razouk, A. Fnidiki, F. Richomme, J. Juraszek, S.M. Dubiel, M. Sahlaoui, Substitutional effect of Mg^{2+} on structural and magnetic properties of cobalt nanoferrite, Journal of Physics and Chemistry of Solids 148 (2021) 109687. https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2020.109687

[59] B. Ulejczyk, P. Jóźwik, M. Młotek, K. Krawczyk, A Promising Cobalt Catalyst for Hydrogen Production, Catalysts 12 (2022). https://doi.org/10.3390/catal12030278.

[60] R.S. Gaikwad, S.-Y. Chae, R.S. Mane, S.-H. Han, O.-S. Joo, Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application, International Journal of Electrochemistry 2011 (2011) 729141. https://doi.org/10.4061/2011/729141

[61] C. Saka, Efficient and durable H_2 production from $NABH_4$ methanolysis using n doped hybrid G-C_3N_4-SIO_2 composites with ammonia as a nitrogen source, Fuel. 324 (2022) 124594. https://doi:10.1016/j.fuel.2022.124594.

[62] R. Qindeel, N.H. Alonizan, Structural, dielectric and magnetic properties of cobalt-based spinel ferrites, Current Applied Physics 18 (2018) 519–525.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124594

[63] K. Gokkus, A. Ozbal, M. Gür, S.A. Akalin, V. Bütün, Hyperbranched novel functional polymeric catalysts offering new approaches in hydrogen production via $NaBH_4$ methanolysis, Int J Hydrogen Energy 98 (2025) 106–126.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.059

[64] M.A.Y. Al Janabi, R.N. El Houda Tiri, A. Cherif, E.E. Altuner, C.-J. Lee, F. Sen, E.N. Dragoi, F. Karimi, S. Kalikeri, Hydrogen generation by methanolysis of $NaBH_4$ via efficient $CuFe_2O_4$ nanoparticle catalyst: A kinetic study and DNN model, Top Catal 67 (2024) 843–852. https://doi.org/10.1007/s11244-024-01904-0.

[65] C. Saka, Facile fabrication of N-doped heterostructured hybrid particles based on montmorillonite incorporated with g-C_3N_4 for enhanced hydrogen production by $NaBH_4$ in methanol, Diam Relat Mater 142 (2024). https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110740.

Références du chapiter IV

[66] M. Akdemir, T. Avci Hansu, A. Caglar, M. Kaya, H. Demir Kivrak, Ruthenium modified defatted spent coffee catalysts for supercapacitor and methanolysis application, Energy Storage 3 (2021) e243. https://doi.org/10.1002/est2.243

[67] R. Nongjai, S. Khan, K. Asokan, H. Ahmed, I. Khan, Magnetic and electrical properties of in doped cobalt ferrite nanoparticles, J Appl Phys 112 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4759436.

[68] M. Benlembarek, N. Salhi, R. Benrabaa, A.M. Djaballah, A. Boulahouache, M. Trari, Synthesis, physical and electrochemical properties of the spinel $CoFe_2O_4$: Application to the photocatalytic hydrogen production, Int J Hydrogen Energy 47 (2022) 9239–9247. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.270.

[69] Y. Wang, X. Liu, Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using magnetic recyclable $CoFe_2O_4$-modified transition-metal nanoparticles, ACS Appl Nano Mater 4 (2021) 11312–11320. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03067

[70] K. Malaie, M.R. Ganjali, Tuning CoFe and NiFe spinel oxide compositions by a fast glycine-nitrate autocombustion for oxygen evolution electrocatalysts and implications from their cyclic voltammograms on the role of Fe, Mater Chem Phys 253 (2020) 123339. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123339.

[71] A.C.P. Borges, J.A. Onwudili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S.V. de Melo, E. Torres, Catalytic properties and recycling of $NiFe_2O_4$ catalyst for hydrogen production by supercritical water gasification of eucalyptus wood chips, Energies (Basel) 13 (2020). https://doi.org/10.3390/en13174553

[72] K. Aydın, B.N. Kulaklı, B. Coşkuner Filiz, D. Alligier, U.B. Demirci, A. Kantürk Figen, Closing the hydrogen cycle with the couple sodium borohydride-methanol, via the formation of sodium tetramethoxyborate and sodium metaborate, Int J Energy Res 44 (2020) 11405–11416. https://doi.org/10.1002/er.5761

[73] S. Sarmah, K.P. Patra, P.K. Maji, S. Ravi, T. Bora, A comparative study on the structural, magnetic and dielectric properties of magnesium substituted cobalt ferrites, Ceram Int 49 (2023) 1444–1463. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.126

[74] S. Demirci, A.K. Sunol, N. Sahiner, Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation, Appl Catal B 261 (2020) 118242. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118242.

Références du chapiter IV

[75] S.B. Somvanshi, M. V Khedkar, P.B. Kharat, K.M. Jadhav, Influential diamagnetic magnesium (Mg^{2+}) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$): thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis, Ceram Int 46 (2020) 8640–8650. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.097

[76] N. Sahiner, S. Demirci. Very fast H_2 production from the methanolysis of $NaBH_4$ by metal-free poly(ethylene imine) microgel catalysts, Int J Energy Res 41 (2017) 736–746.

https://doi.org/10.1002/er.3679

[77] K. Gokkus, S. Kaya, D. Yildiz, C. Saka, M. Gür, V. Bütün, H. Kivrak, Synthesis and Characterization of Polymer Particles as Metal-Free Catalysts for Electrooxidation and Methanolysis of Sodium Borohydride, ChemistrySelect 9 (2024).
https://doi.org/10.1002/slct.202304975

[78] D. Xu, L. Zhao, P. Dai, S. Ji, Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over Co/Al_2O_3 catalyst, Journal of Natural Gas Chemistry 21 (2012) 488–494. https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60395-2

[79] S. Kaya, C. Saka, A. Caglar, M. Kaya, H. Kivrak, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production on Cd-, Te-, Se-, and S-Doped Titanium Dioxide Catalysts, J Electron Mater 52 (2023) 8227–8236. https://doi.org/10.1007/s11664-023-10760-9

[80] F. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, Y. Luo, Y. Chen, H. Zhu, Co-P nanoparticles supported on dandelion-like CNTs-Ni foam composite carrier as a novel catalyst for hydrogen generation from $NaBH_4$ methanolysis, Int J Hydrogen Energy 43 (2018) 8805–8814. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.140

[81] C.C. Su, M.C. Lu, S.L. Wang, Y.H. Huang, Ruthenium immobilized on Al_2O_3 pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride, RSC Adv 2 (2012) 2073–2079. https://doi.org/10.1039/c2ra01233b

[82] M.A.Y. Al Janabi, R.N. El Houda Tiri, A. Cherif, E.E. Altuner, C.J. Lee, F. Sen, E.N. Dragoi, F. Karimi, S. Kalikeri, Hydrogen Generation by Methanolysis of $NaBH_4$ via Efficient $CuFe_2O_4$ Nanoparticle Catalyst: A Kinetic Study and DNN Model, Top Catal (2024). https://doi.org/10.1007/s11244-024-01904-0

Références du chapiter IV

[83] M.J.A. Abbas, A. Caglar, H. Kivrak, The synthesis and characterization of carbon nanotube-supported CuBi catalyst for H_2 production from $NaBH_4$ methanolysis, Process Safety and Environmental Protection 185 (2024) 96–104. https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.03.020

[84] Y. Liang, H.-B. Dai, L.-P. Ma, P. Wang, H.-M. Cheng, Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst, Int J Hydrogen Energy 35 (2010) 3023–3028. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.008

[85] A.D. Chowdhury, N. Agnihotri, A. De, Hydrolysis of sodium borohydride using Ru–Co-PEDOT nanocomposites as catalyst, Chemical Engineering Journal 264 (2015) 531–537. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.108

[86] F. Wang, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Luo, H. Zhu. Highly dispersed RuCo bimetallic nanoparticles supported on carbon black: enhanced catalytic activity for hydrogen generation from $NaBH_4$ methanolysis, J Mater Sci 53 (2018) 6831–6841. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2013-1

[87] C. Saka, M. Kaya, M. Bekiroğullari, Chlorella vulgaris microalgae strain modified with zinc chloride as a new support material for hydrogen production from $NaBH_4$ methanolysis using CuB, NiB, and FeB metal catalysts, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 1959–1968. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.106

[88] D.Yildiz, Hydrogen generation from $NaBH_4$ methanolysis with Ru/AC catalyst synthesized by microwave reduction method, (2023). https://doi.org/10.1007/s12649-024-02435-1

[89] Y. Zhang, J. Zou, Y. Luo, F. Wang, Study on preparation and performance of Ru-Fe/GO catalyst for sodium borohydride alcoholysis to produce hydrogen, Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures 28 (2020) 786–793. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111333

[90] R.V.M. Oliveira, J.A.S. Costa, L.P.C. Romão, Bifunctional green nanoferrites as catalysts for simultaneous organic pollutants reduction and hydrogen generation: Upcycling strategy, J Environ Manage 351 (2024) 119994. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119994

[91] D. Xu, X. Lai, W. Guo, X. Zhang, C. Wang, P. Dai, Efficient catalytic properties of SO_4^{2-}/MxOy (M = Cu, Co, Fe) catalysts for hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride, Int J Hydrogen Energy 43 (2018) 6594–6602. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149128

Références du chapiter IV

[92] M. Kaya. Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 12743–12754. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.180

Chapitre V : Élimination du polluant organique Acide Vert 25 (AG25) par des systèmes hybrides

Chapitre V : Élimination du polluant organique Acide Vert 25 (AG25) par des systèmes hybrides d'oxydation avancée (POA)

Introduction

Le traitement des polluants organiques récalcitrants, notamment les colorants synthétiques, constitue un enjeu environnemental majeur pour les industries modernes. Parmi eux, le colorant acide vert 25 (AG25), largement utilisé dans les secteurs du textile, du cuir et des cosmétiques, se distingue par sa forte stabilité chimique, qui le rend difficilement biodégradable par les procédés classiques. Classé comme toxique et potentiellement cancérigène selon plusieurs normes environnementales internationales, l'AG25 nécessite une élimination efficace avant son rejet dans les milieux aquatiques. L'accumulation de ces composés dans l'environnement menace sérieusement la faune, la flore et la santé humaine, ce qui renforce la nécessité de recourir à des technologies avancées et performantes pour leur traitement [1–3]. À cet égard, les procédés d'oxydation avancée (POA) apparaissent comme des alternatives efficaces, capables de générer des espèces oxydantes puissantes, notamment les radicaux hydroxyles (•HO), aptes à décomposer les structures organiques complexes en produits moins toxiques ou biodégradables [4,5]. Parmi les approches émergentes, les systèmes hybrides combinant catalyse hétérogène et énergie externe (lumière UV, plasma) ou oxydants puissants (comme le peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$) suscitent un intérêt croissant en raison de leur efficacité accrue et de leur potentiel de réduction des intrants chimiques [6,7].

Ce chapitre présente une étude comparative de deux systèmes hybrides appliqués à la dégradation du colorant AG25. Le premier système associe l'eau activée par plasma (PAW) à un catalyseur nanométrique de type spinelle magnétique $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ sous irradiation UV. Le second repose sur l'activation du peroxodisulfate de potassium (PS) par le même catalyseur et la lumière UV. L'objectif est d'évaluer et de comparer l'efficacité de ces deux approches selon plusieurs critères : cinétique de dégradation, nature des espèces oxydantes générées, influence des paramètres opératoires (pH, dose catalytique, durée d'irradiation) et analyse comparative de leur viabilité économique et environnementale.

Le chapitre s'articule autour de plusieurs axes : description des systèmes étudiés et des mécanismes d'oxydation mis en jeu ; optimisation des conditions de fonctionnement ; évaluation de l'impact des variables clés sur les performances ; comparaison détaillée des deux procédés en termes d'efficacité, de durabilité et de mécanismes réactifs. L'ensemble est conclu par une synthèse des résultats majeurs et une discussion des perspectives de recherche dans ce domaine.

Chapitre V : Élimination du polluant organique Acide Vert 25 (AG25) par des systèmes hybrides d'oxydation avancée (POA)

V.1 Élimination du colorant AG25 par un procédé hybride combinant l'eau activée par plasma et la photocatalyse à base de nanoferrite spinelles

Cette section examine différentes approches pour l'élimination du colorant AG25, en évaluant notamment l'efficacité du nanoferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$, noté NFCo) sous irradiation UV, de l'eau activée par plasma (PAW), ainsi que de plusieurs configurations hybrides incluant PAW/UV, PAW/NFCo et PAW/NFCo/UV. Les essais ont été réalisés en mode post-décharge (TPDR : Temporal Post-Discharge Reactions, Réactions Post-Décharge Temporelles), c'est-à-dire après l'arrêt de la décharge, afin d'exploiter au mieux les espèces réactives générées par le plasma et leur synergie potentielle avec le catalyseur et l'irradiation UV.

V.1.1 Traitement de l'eau activé (PAW)

Afin de déterminer le type d'eau activée offrant la meilleure performance de décoloration, trois sources d'eau, ultrapure, distillée et du robinet ont été soumises séparément à une décharge plasma de type arc glissant (gliding arc discharge GAD). Comme l'illustre la figure V.1, après 360 minutes en mode post-décharge (TPDR), les taux de décoloration atteints étaient respectivement de 56,82 % pour l'eau ultrapure, 59,75 % pour l'eau distillée et 29,75 % pour l'eau du robinet, malgré des pH initiaux similaires.

En raison de la faible différence d'efficacité (≈3 %) entre l'eau ultrapure et l'eau distillée, l'eau ultrapure a été retenue pour la suite de l'étude, en raison de sa qualité supérieure (pH ≈ 7, conductivité : 0,055 µS/cm, résistivité : ≤ 18,3 MΩ.cm) [7] Sous l'effet de la décharge plasma (GAD) durant 30 secondes, le pH de l'eau ultrapure est passé de 7 à 3,2, ce qui s'explique par la formation d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (RONS), générant divers composés acides.

La durée d'exposition de 30 secondes à la décharge a été choisie en cohérence avec nos travaux antérieurs [8,9], qui ont démontré une efficacité notable du traitement direct sur des solutions d'AG25 (75 µM). Dans la présente étude, les traitements post-décharge ont été réalisés pour des durées variables : 5, 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 et 360 minutes.

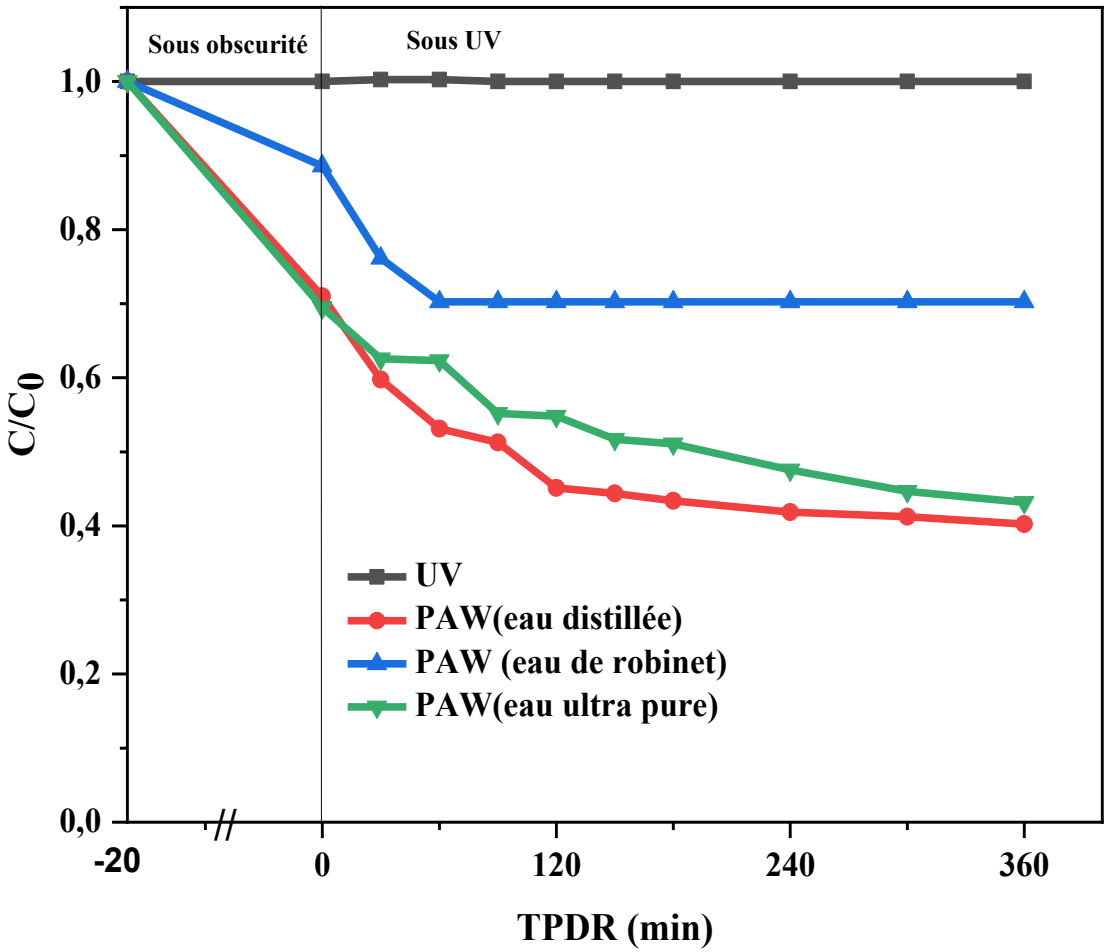

Figure V.1 Évaluation de la décoloration de l'AG25 traité par PAW, UV au cours du temps de post-décharge. Conditions de fonctionnement : $[AG25]_0$=75µM, t*= 30 secs, eau distillée, eau de robinet et eau ultrapure, UV=60 min et TPDR= 360 min.

La décharge plasma au contact de l'eau génère une variété d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (RONS), qui se dissolvent dans le liquide. L'eau activée ainsi obtenue (PAW) devient un milieu oxydant capable de dégrader des composés organiques comme l'AG25. La stabilité relative de ces espèces dans le temps permet aux réactions d'oxydation de se poursuivre même après l'arrêt du plasma, en phase liquide. Ce principe des traitements post-décharge (TPDR) a déjà été largement étudié dans la littérature [10–13].

Les principales réactions responsables de la formation des RONS dans le PAW peuvent être résumées comme suit [11] :

$$H_2O + e \rightarrow {}^{\bullet}HO + e^- \quad \text{(Eq.V.1)}$$

$$H_2O \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}HO \quad \text{(Eq.V.2)}$$

$$O_2 \rightarrow 2O^{\bullet} \quad \text{(Eq.V.3)}$$

$$N_2 \rightarrow 2N^{\bullet} \quad \text{(Eq.V.4)}$$

$$H^{\bullet} + H_2O \rightarrow H_2 + {}^{\bullet}HO \quad \text{(Eq.V.5)}$$

$${}^{\bullet}HO + H_2O \rightarrow H_2OH_2 \quad \text{(Eq.V.6)}$$

$$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2{}^{\bullet}HO \quad \text{(Eq.V.7)}$$

$$N^{\bullet} + H_2O \rightarrow NH^+ + {}^{\bullet}HO \quad \text{(Eq.V.8)}$$

$$3NO^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2HNO_2 \quad \text{(Eq.V.9)}$$

$$NO + OH \rightarrow NO_2^{\bullet} \quad \text{(Eq.V.10)}$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad \text{(Eq.V.11)}$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(Eq.V.12)}$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}HO \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad \text{(Eq.V.13)}$$

$$NO^{\cdot} + {}^{\bullet}HO \rightarrow HNO_2 \quad \text{(Eq.V.14)}$$

$$NO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}HO \rightarrow HNO_3 \quad \text{(Eq.V.15)}$$

$$3NO_2^{\bullet} + 3H^+ \rightarrow 2NO + NO_3^- + H_3O^+ \quad \text{(Eq.V.16)}$$

$$HNO_2 + {}^{\bullet}HO \rightarrow NO_2 + H_2O \quad \text{(Eq.V.17)}$$

$$O^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(Eq.V.18)}$$

$$ONOOH + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \quad \text{(Eq.V.19)}$$

$${}^{\bullet}HO + NO_2 \rightarrow [O = N - OOH] \rightarrow ONOO^- + H^+ \quad \text{(Eq.V.20)}$$

Le procédé d'eau activée par plasma (PAW) se distingue par sa capacité à générer un milieu fortement oxydant, caractérisé par :

- Un pH acide (~3,2) favorable à la stabilité des espèces réactives
- Une production abondante de RONS, incluant (tableau V.1) [7,12,14–18]:

Tableau V.1 Propriétés des RONS clés générés par PAW et leur implication dans l'oxydation des polluants.

Espèce oxydante	Potentiel redox (V/SHE)	Rôle dans la dégradation
Radicaux $^{\bullet}HO$	2,8	Oxydation non sélective des polluants organiques
H_2O_2	1,78	Source secondaire de radicaux $^{\bullet}HO$ (via activation UV/catalyse)
O_3	2,07	Dégradation directe des doubles liaisons C=C et cycles aromatiques
$ONOOH/NO_2^-$	2,02	Contribution à l'oxydation en milieu acide

On peut citer les mécanismes clés :

- Attaque radicalaire :les radicaux $^{\bullet}HO$ réagissent à des vitesses élevées ($k > 10^9\ M^{-1}s^{-1}$) avec la plupart des groupes fonctionnels organiques (amines, azoïques, etc.), expliquant leur efficacité contre l'AG25.

1- Synergie des oxydants :

- L'ozone et le peroxyde d'hydrogène agissent en complément pour cibler différentes structures moléculaires.

2- Effet du pH acide :

- Favorise la stabilité du peroxynitrite (ONOOH), prolongeant l'action oxydante.
    - ➢ La dégradation du colorant est accélérée par :
    - ➢ La rupture des groupes azoïques (–N=N–) par $^{\bullet}HO$
    - ➢ L'ouverture des cycles aromatiques par O_3
    - ➢ La minéralisation en CO_2 et H_2O via des intermédiaires carboxyliques.

Le peroxynitrite joue un rôle majeur dans le traitement post-décharge car il remobilise les radicaux hydroxyles selon les réactions suivantes [9,19–22] :

$$NO^{\bullet} + O_2^- \rightarrow ONOO^- \quad \text{(Eq.V.21)}$$

$$NO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow ONOOH + H_2O \quad \text{(Eq.V.22)}$$

$$O = NOOH \rightarrow {}^{\bullet}HO + NO_2 \quad \text{((Eq.V.23)}$$

La formation de ces espèces chimiques dans les PAW résulte d'un potentiel redox élevé et d'un pH bas, ce qui crée un environnement hautement oxydant favorisant la génération de RONS responsables de l'élimination du polluant [13,23–28].

V.1.2 Étude de la dégradation du colorant AG 25 par procédé photochimique PAW/UV

La radiation UV en présence d'espèces actives est capable d'induire des réactions photochimiques, y compris la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres réagissent ensuite avec les molécules de colorant AG25, les dégradant et contribuant à leur décoloration. L'utilisation de l'eau activée PAW/UV a montré une efficacité de décoloration de 52,88% sur une période de traitement de 60 min et de 79,13% sur 360 min, ce qui représente une amélioration significative par rapport à l'utilisation de PAW seul (39,05% et 56,82% pour 60 et 360 min, respectivement) ou de l'UV seul (0,30 %) comme indiqué dans la figure V.2. Cela suggère que l'effet combiné des espèces réactives générées par PAW et des réactions photochimiques induites par l'UV conduit à un taux de dégradation plus élevé.

En agissant en synergie, ces deux mécanismes de dégradation permettent une élimination plus efficace du colorant AG25 [29]. Les résultats soulignent l'importance d'une approche combinée qui exploite à la fois les propriétés oxydantes des espèces réactives générées par l'eau activée et les réactions photochimiques induites par les UV pour maximiser l'efficacité de la décoloration. Par conséquent, les réactions qui peuvent se produire sont résumées comme suit :

- Réactions de dégradation photochimique induites par les UV :

  $$AG25 + UV \rightarrow \textbf{Produits de degradation}$$

- Réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) :

  AG25+ $^{\bullet}HO$ → Produits de dégradation

- Réactions de transfert d'électrons et formation de radicaux libres :

Ces réactions peuvent impliquer des processus d'oxydation, de réduction, de photodégradation, de rupture de liaisons chimiques et d'autres réactions chimiques complexes. En plus de ces réactions,

des RONS, tels que $^{\bullet}HO$, H_2O_2 et $O_2^{\bullet-}$ peuvent être générés à la fois par PAW et par les réactions photochimiques induites par les UV :

- Réactions de dégradation induites par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :
  AG25 + H_2O_2 → produits de dégradation
- Réactions de transfert d'électrons avec les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) :

  AG25 + $O_2^{\bullet-}$ → Produits de dégradation

Les mécanismes spécifiques et les vois impliquées dans le processus de dégradation peuvent dépendre de la concentration des espèces réactives, du pH de la solution et des propriétés spécifiques des molécules du colorant AG25 [25,30–32]

Le système hybride PAW/UV implique diverses réactions dans le traitement de l'AG25 qui peuvent être résumées comme suit :

- NO et NO_2^- sont impliqués dans des réactions acides et redox conduisant la décomposition de l'AG25.
- H_2O_2 oxydant généré dans le PAW décompose l'AG25.
- O_3 généré dans le PAW dégrade l'AG25 par oxydation.
- La combinaison de NO dans le PAW peut conduite à la formation de peroxynitrite, une espèce oxydante puissante capable de décomposer l'AG25.
- L'AG25 peut absorber directement la radiation UV, ce qui provoque sa dégradation.
- La photolyse de l'eau par H_2O_2 présent dans le PAW produit des radicaux hydroxyles $^{\bullet}HO$.

Les rayons UV peuvent mener à la formation d'oxygène singulet, une espèce hautement réactive capable de rompre les liaisons chimiques de l'AG25.

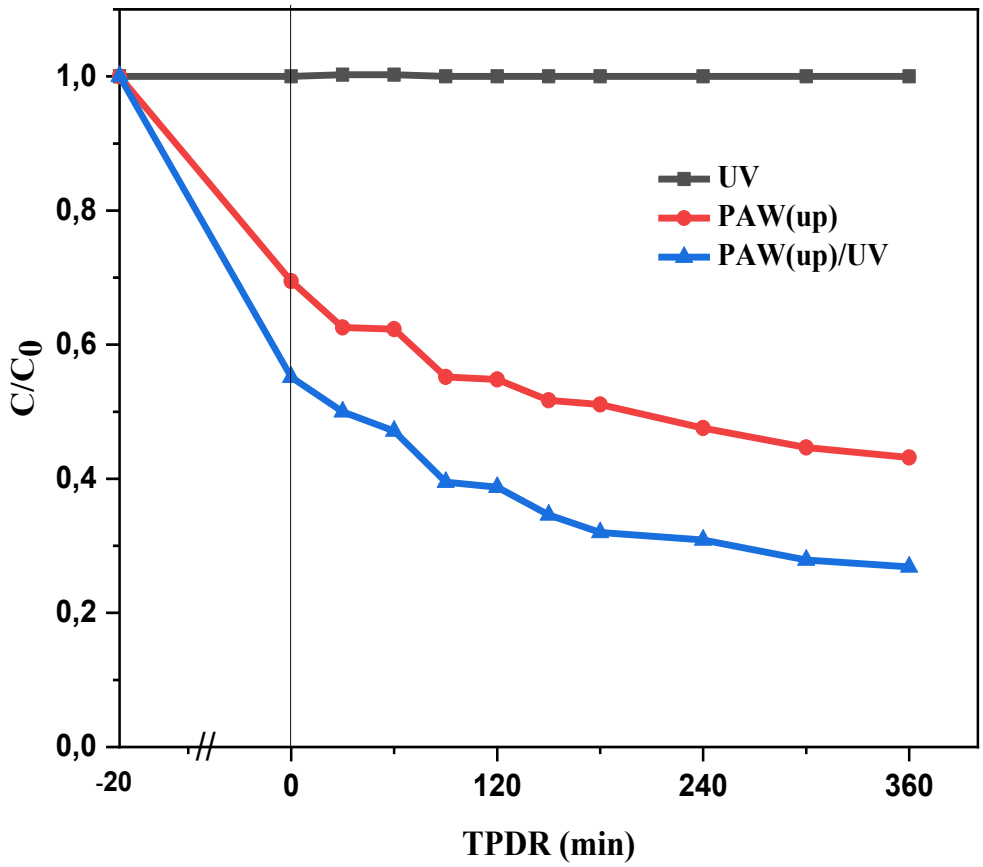

Figure V.2 Évaluation de la décoloration de l'AG25 traité par PAW/UV au cours du temps de post-décharge. Conditions de fonctionnement : $[AG25]_0$=75µM, t*= 30 secs, eau ultrapure, UV=60 min et TPDR= 360 min

V.1.3 Dégradation et évaluation des systèmes UV, NFCo et NFCo/UV pour la dégradation de l'AG25

Cette section s'est concentrée sur le traitement de l'AG25 avec NFCo, suivi du système hybride NFCo/UV à différentes concentrations de NFCo (0,2 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 g/L). Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps de (1 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 45 et 60 min). Sous l'exposition UV, l'efficacité de dégradation de l'AG25 était seulement de 0,30%. Cela signifie que l'AG25 est difficile à photo dégrader. Le traitement avec NFCo seul a atteint des taux de dégradation de 6,75% et 20% pour les concentrations respectives de 0,2 g/L et 3 g/L à un pH naturel (6,5) après 60 min. la combinaison de NFCo avec UV n'a pas amélioré l'efficacité du traitement, puisque seulement 8,61% et 21,28% ont été dégradés dans les mêmes conditions de pH et de concentration. Les résultats trouvés sont illustrés par la figure V.3.

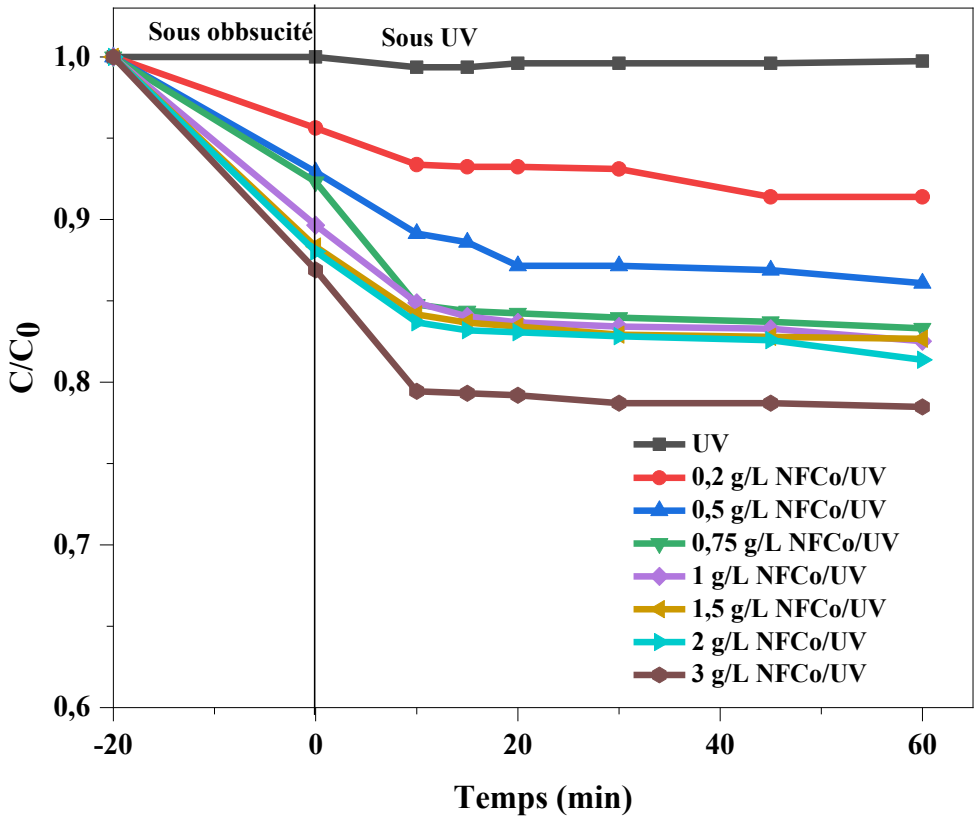

Figure V.3 Effets de la dose de $CoFe_2O_4$ (NFCo) sous UV. Conditions opératoires : $[AG25]_0$=75µM, t*=30 secs, volume de la solution : 50 ml, pH~naturel.

Cela peut s'expliquer par la faible valeur de la bande interdite de NFCo (environ 1,8 eV) [33–35] et turbidité causée par la haute concentration de nanoparticules, ce qui affecte sa capacité à absorber efficacement les rayons UV et à générer des porteurs de charge photogénérés pour une catalyse efficace. Loan et al (2019) et Kalm et al [36] ont également observé des résultats similaires en utilisant $CoFe_2O_4$ comme catalyseur pour la dégradation du bleu méthylène. D'où la nécessité d'ajouter un oxydant au catalyseur pour augmenter l'efficacité. Le processus photocatalytique peut être expliqué par l'irradiation UV de la solution, ou les entités e^-_{CB} et h^+_{VB} joue un rôle primordial dans la dégradation de l'AG25 à la surface du catalyseur. Il est important de noter que ce processus photocatalytique se déroule dans la phase adsorbée [37–39]. Leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder le colorant et ils contribuent également à la formation de radicaux dans le milieu. Plus précisément, les trous peuvent réagir avec les ions hydroxyle ou les molécules d'eau pour former des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$), tandis que les électrons dans la bande de conduction peuvent être capturés par les molécules d'oxygène pour générer des radicaux ou du peroxyde de d'hydrogène (H_2O_2) en présence de H^+. Les principales réactions qui pourraient être impliquées sont les suivantes :

$$h^+ + OH^-(surface) \rightarrow {}^{\bullet}HO \qquad \text{((Eq.V.24)}$$

$$h^+_{VB} + H_2O(adsorbé) \rightarrow {}^{\bullet}HO \qquad \text{(Eq.V.25)}$$

$$e^-_{CB} + O_2(adsorbé) \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \text{(Eq.V.26)}$$

$$AG25 + h^+_{VB} \rightarrow \text{Produits de dégradation} \qquad \text{(Eq.V.27)}$$

Le principal facteur limitant les taux d'oxydation de l'AG25 ou d'autres substrats organiques est la recombinaison des électrons et des trous. Cependant, dans un environnement aqueux, il existe une réaction importante qui génère des radicaux $^{\bullet}HO$ à partir des groupes OH^- présents à la surface des nanoferrites. De plus, le peroxyde d'hydrogène peut se former en solution ou à l'interface solide-liquide par réactions suivantes :

$$O_2^{\cdot -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot} \quad \textbf{(Eq.V.28)}$$

$$2HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(Eq.V.29)}$$

$$O_2^{\cdot -} + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + HO_2^- \quad \textbf{(Eq.V.30)}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(Eq.V.31)}$$

$$O_2 + 2e_{CB}^- + 2H_{aq}^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(Eq.V.32)}$$

$$2H_2O + 2h_{VB}^+ \rightarrow H_2O_2 + 2H_{aq}^+ \quad \textbf{(Eq.V.33)}$$

❖ Le processus de dégradation photocatalytique peut être représenté comme suit :

$$CoFe_2O_4 + hv \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+ \quad \textbf{(Eq.V.34)}$$

❖ Le radical $^{\bullet}HO$ peut être produit à partir du H_2O_2 généré par ces réactions [33]:

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\,{}^{\bullet}HO \quad \textbf{(Eq.V.35)}$$

$$H_2O_2 + O_2^{\cdot -} \rightarrow {}^{\bullet}HO + OH^- + O_2 \quad \textbf{(Eq.V.36)}$$

$$H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow {}^{\bullet}HO + OH^- \quad \textbf{(Eq.V.37)}$$

Au-delà d'une certaine concentration de catalyseur, la vitesse de la réaction devient indépendante de la qualité de catalyseur, limitée par la géométrie et les conditions de fonctionnement du photo-réacteur. En effet, la connaissance de la surface du catalyseur est essentielle pour une quantité définie de catalyseur, car une concentration excessive peut entraver la pénétration de la lumière au cœur de la réaction. Lorsque la quantité de catalyseur est élevée, un phénomène de tamisage se produit, réduisant la vitesse de réaction en raison de l'opacité de la solution, ce qui empêche le catalyseur d'être illuminé. La taille des particules influence également cette opacité. Par conséquent, le taux de recombinaison des porteurs de charge photo-générés peut augmenter, entrainant une réduction de la production de radicaux réactifs en raison de l'effet d'écran et par conséquent, une diminution de l'efficacité de dégradation. Il est important d'optimiser la concentration de catalyseur pour obtenir les meilleurs résultats de dégradation du colorant AG25 [40–42].

V.1.4 Effet de pH

Le pH est un paramètre physico-chimique important du milieu réactionnel qui influence la dégradation photocatalytique. Il affecte simultanément la charge de surface des particules photocatalytique, la taille de leurs agrégats, les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence, l'équilibre des réactions radicalaires et potentiellement la nature de l'espèce à dégrader [43]. Avant d'ajouter l'oxydant (dans ce cas, PAW) l'impact du pH a été étudié dans le système NFCo/UV à diverses concentrations. En augmentant les concentrations de NFCo de 0,2 à 3 g/L, le taux d'élimination a augmenté de 6 à 17% à pH 10, de 8,8, à 21,6% à pH 6 et de 33 à 75,76 % à pH 2 (Figure V.4). Une diminution du pH de la solution AG25 affecte à la fois la charge de surface des revêtements et l'équilibre acido-basique de l'AG25 dans la solution aqueuse. L'AG25 est un colorant anionique et le point de charge nul (pH_{pzc}) du NFCo est de 6,1[44]. Lorsque le pH est > 6,1, la surface du NFCo, en perdant des protons, devient chargée négativement, ce qui inhibe l'attraction de l'AG25 en raison de la diminution de l'attraction électrostatique. À un pH < 6,1, l'attraction augmente en raison de la charge positive de la surface du NFCo, ce qui favorise l'interaction de la surface du catalyseur avec le colorant anionique. En d'autres termes, lorsque le pH de la solution diminue, la protonation des centres de Lewis basiques augmente, ce qui favorise l'interaction de la surface du NFCo avec les anions AG25 [45] .

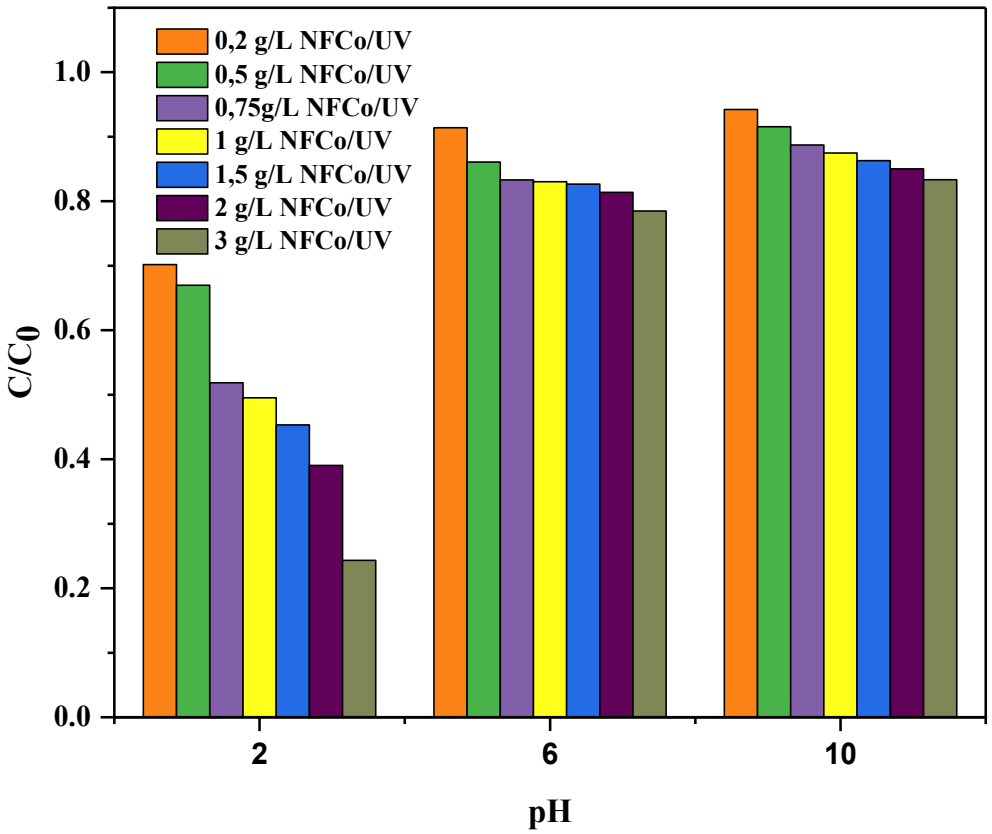

Figure V.4 Effet de la valeur du pH en fonction des doses de $CoFe_2O_4$ (NFCo).

V.1.5 Traitement par les systèmes hybrides (PAW/NFCo) et (PAW/NFCo/UV)

Dans la section « Traitement par l'eau activée (PAW) », une dégradation significative (>50 %) a été obtenue en 60 min. En revanche, les traitements décrits dans les sections « Traitement photochimique de l'eau (PAW/UV) » et « Traitement par UV, NFCo et système hybride NFCo/UV » ont présenté des efficacités bien plus faibles : 0,30 % (UV seul), 20 % (NFCo seul) et 21 % (NFCo/UV). Par ailleurs, l'étude de l'effet du pH (section « Effet du pH ») a révélé un taux de décoloration supérieur à 70 % à pH = 2. Afin d'optimiser ces résultats, des approches hybrides combinant PAW/NFCo et PAW/NFCo/UV ont été explorées.

V.1.5.1 Traitement combiné PAW/NFCo : évaluation de l'efficacité

Les données de la Figure IV.5 révèlent une cinétique à deux régimes :

- Phase initiale (60 min) : taux de dégradation modérés (56,7-74,2%), avec activation progressive des sites catalytiques.

- Phase stationnaire (360 min) : efficacité maximale à 1-1,5 g/L (84,4-85,0%), suivie d'une chute nette (72,5% à 3 g/L).

L'optimisation à 1-1,5 g/L s'explique par :

- Une génération optimale de porteurs de charge : NFCo + hν → e^-_{CB} + h^+_{VB}
- Une production radicalaire efficace : e^- + O_2 → $O_2^{\bullet-}$, h^+ + H_2O → $^{\bullet}HO$ + H^+

La chute d'efficacité >1,5 g/L résulte :

- D'un effet d'écran.
- D'une augmentation importante de la turbidité (loi de Beer-Lambert).
- D'une atténuation du flux photonique au cœur du réacteur.
- D'une recombinaison accrue : e^-_{CB} + h^+_{VB} → Chaleur
- D'un blocage des sites actifs par l'agrégation des nanoparticules à haute concentration.

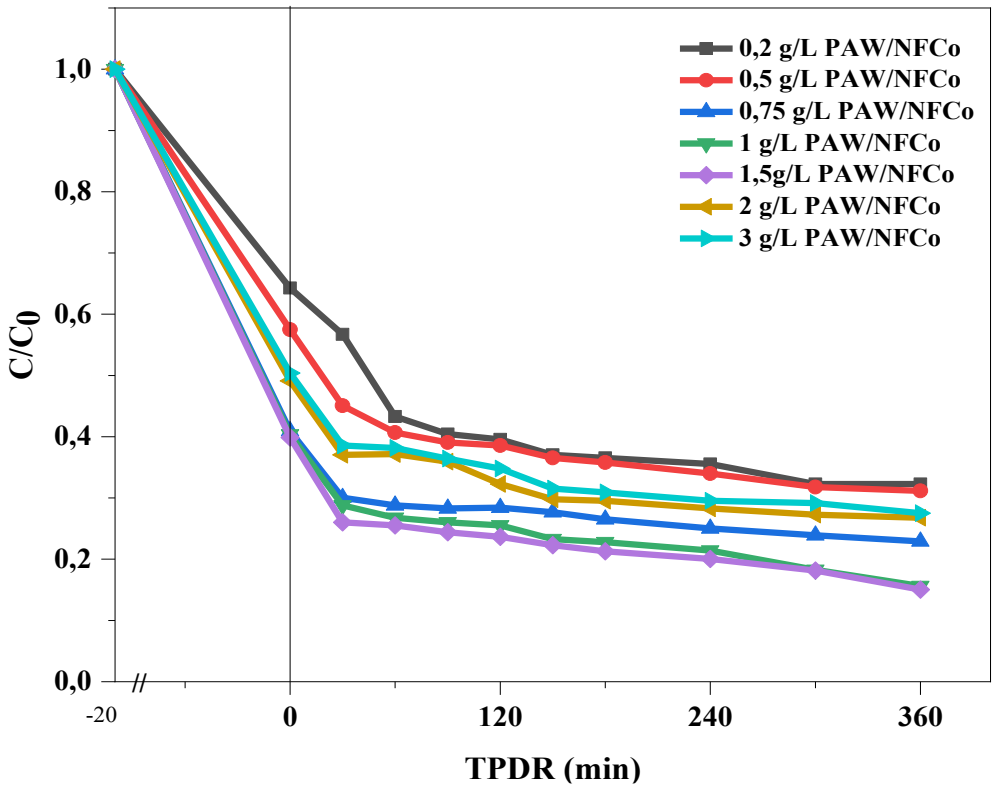

Figure V.5 Evaluation de la dégradation de l'AG25 traité par (PAW/$CoFe_2O_4$). Conditions opératoires : $[AG25]_0$= 75M ; $[CoFe_2O_4]$ = 0,2~ 3 g/L ; t* = 30 secs ; volume de la solution : 50 mL, pH ~ naturel.

V.1.5.2 Traitement combiné PAW/NFCo/UV : optimisation et analyse comparative de l'efficacité

Les performances du système hybride PAW/NFCo/UV dépassent significativement celles des traitements individuels, avec des taux de dégradation plus importants :

- Après 60 min : 81 % (1 g/L) et 87 % (3 g/L)
- Après 360 min : 93,63 % (1 g/L) et 99,13 % (3 g/L) (Figure V.6).

V.1.5.3 Analyse comparative et optimisation

1. Effet de la concentration en NFCo :

La différence d'efficacité entre 1 g/L et 3 g/L est minime (5-6 %), suggérant que :

- Une faible concentration (1 g/L) est suffisante pour une activation photocatalytique optimale.

- L'ajout excessif de NFCo (3 g/L) n'améliore pas significativement la dégradation, mais pourrait augmenter les coûts et la turbidité.

2. Avantages par rapport aux autres systèmes :

Comparé au PAW seul (~50-70 %) et au NFCo/UV seul (~20-21 %), le couplage PAW/NFCo/UV montre une synergie marquée, avec :

- Une dégradation quasi totale (99,13 %) en 360 min.
- Une cinétique accélérée (87 % en 60 min contre 56-74 % pour PAW/NFCo sans UV).

3. Mécanismes synergiques probables :

- Activation photocatalytique renforcée : les espèces réactives de l'eau activée (PAW, e.g., H_2O_2, $^{\bullet}HO$) potentialisent l'oxydation par le NFCo sous UV.
- Effet UV :
  - ✓ Photo-excitation directe du NFCo.
  - ✓ Dégradation supplémentaire des intermédiaires organiques.

V.1.5.4 Recommandations pour la conception du procédé

- Concentration optimale : 1 g/L de NFCo (équilibre entre efficacité et économie de matière).
- Temps de traitement : 60 min suffisent pour >85 % de dégradation, avec possibilité d'extension à 360 min pour une minéralisation quasi-complète (>99 %).

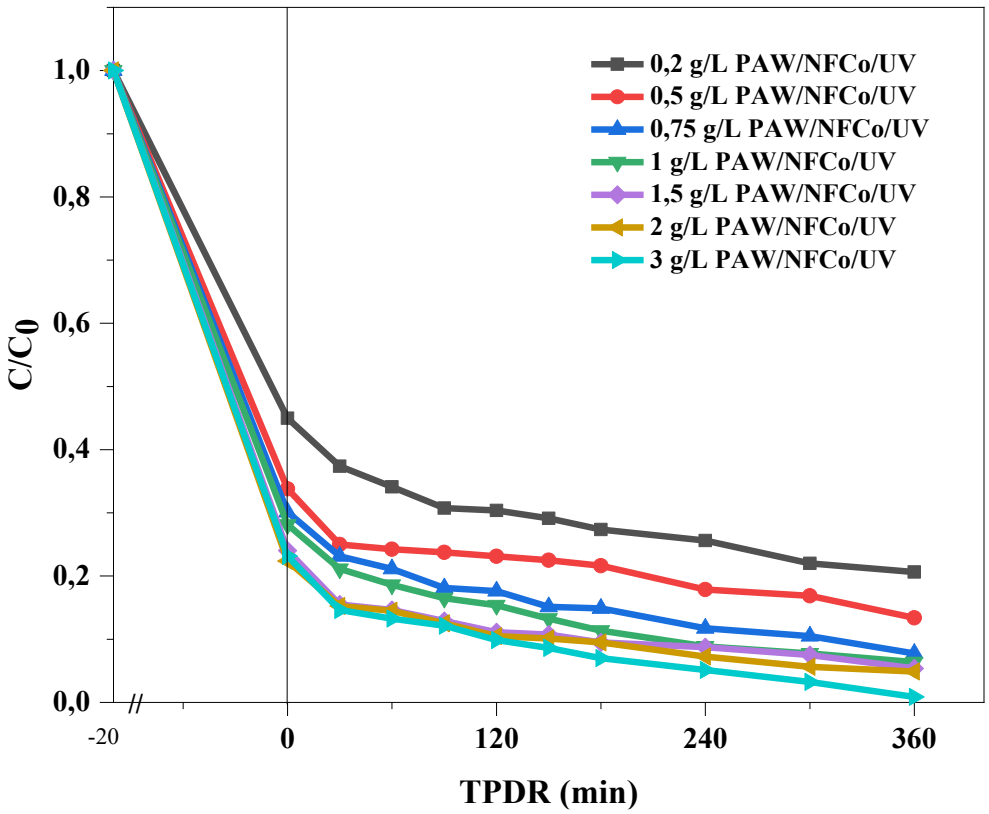

Figure V.6 Évaluation de la décoloration de l'AG25 traité par le système PAW/$CoFe_2O_4$/UV. Conditions opératoires : [AG25]0= 75 µM ; [$CoFe_2O_4$] = 0,2~ 3 g/L, t=30 secs, volume= 50 ml, pH~ naturel.

V.1.6 Mécanisme de dégradation dans les systèmes PAW/NFCo et PAW/NFCo/UV

Les systèmes PAW/NFCo et PAW/NFCo/UV reposent sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (RONS), qui jouent comme nous l'avons mentionné plus haut, un rôle central dans la dégradation du colorant AG25 (Figure V.7). Leur mécanisme d'action peut être décrit comme suit :

V.1.6.1 Production des RONS et activation catalytique

- Sources des radicaux oxydants [46] :
  - Radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) : issus de la photolyse de l'eau activée (PAW) sous UV et de la réaction Fenton hétérogène.
  - Radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) et hydroperoxyles ($HO_2^{\bullet}$) : générés par la réduction de l'O_2 dissous via les électrons photo-excités (e^-) du NFCo.

- Espèces azotées ($NO_2^{\bullet-}$, ONOOH) : produites par l'interaction du plasma avec les ions nitrates/nitrites de l'eau activée.

➢ **Rôle du NFCo [47,48]:**

- Le NFCo agit comme un catalyseur Fenton hétérogène, où les ions ferreux (Fe^{2+}) en surface réagissent avec le H_2O_2 du PAW pour générer des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :

$$\mathbf{Fe^{2+}(surface\ NFCo) + H_2O_2\ (PAW) \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}HO + OH^-}$$

- Sous irradiation UV, la régénération photocatalytique des sites Fe^{2+} maintient l'activité oxydative, évitant l'épuisement du catalyseur [47,48] :

$$\mathbf{Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}HO + H^+}$$

➢ Photo-activation sous UV :

$$\mathbf{NFCo + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow {}^{\bullet}HO,\ O_2^{\bullet-}}$$

➢ **Synergie PAW/UV : amplification radicalaire**

L'irradiation UV du PAW induit une photolyse sélective des espèces à longue durée de vie (H_2O_2, NO_3^-), conduisant à :

- Une production accrue de $^{\bullet}HO$ (via $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ ^{\bullet}HO$).
- La libération d'oxyde nitrique (NO), améliorant l'oxydation indirecte.

➢ **Mécanisme composite et efficacité**

L'analyse des résultats met en évidence une action conjointe de plusieurs phénomènes clés, suggérant que la performance globale résulte d'un mécanisme composite plutôt que d'un processus unique. :

- Paramètres physico-chimiques (UV, pH, potentiel redox).
- RONS (dominance des $^{\bullet}HO$).
- Processus photo-Fenton (activation UV des cycles Fe^{2+}/Fe^{3+}).
- Dégradation rapide (99 % en 360 min, Figure V.7) grâce à l'attaque des chromophores par les radicaux.
- Minéralisation partielle possible ($\rightarrow CO_2$, H_2O, ions inorganiques).

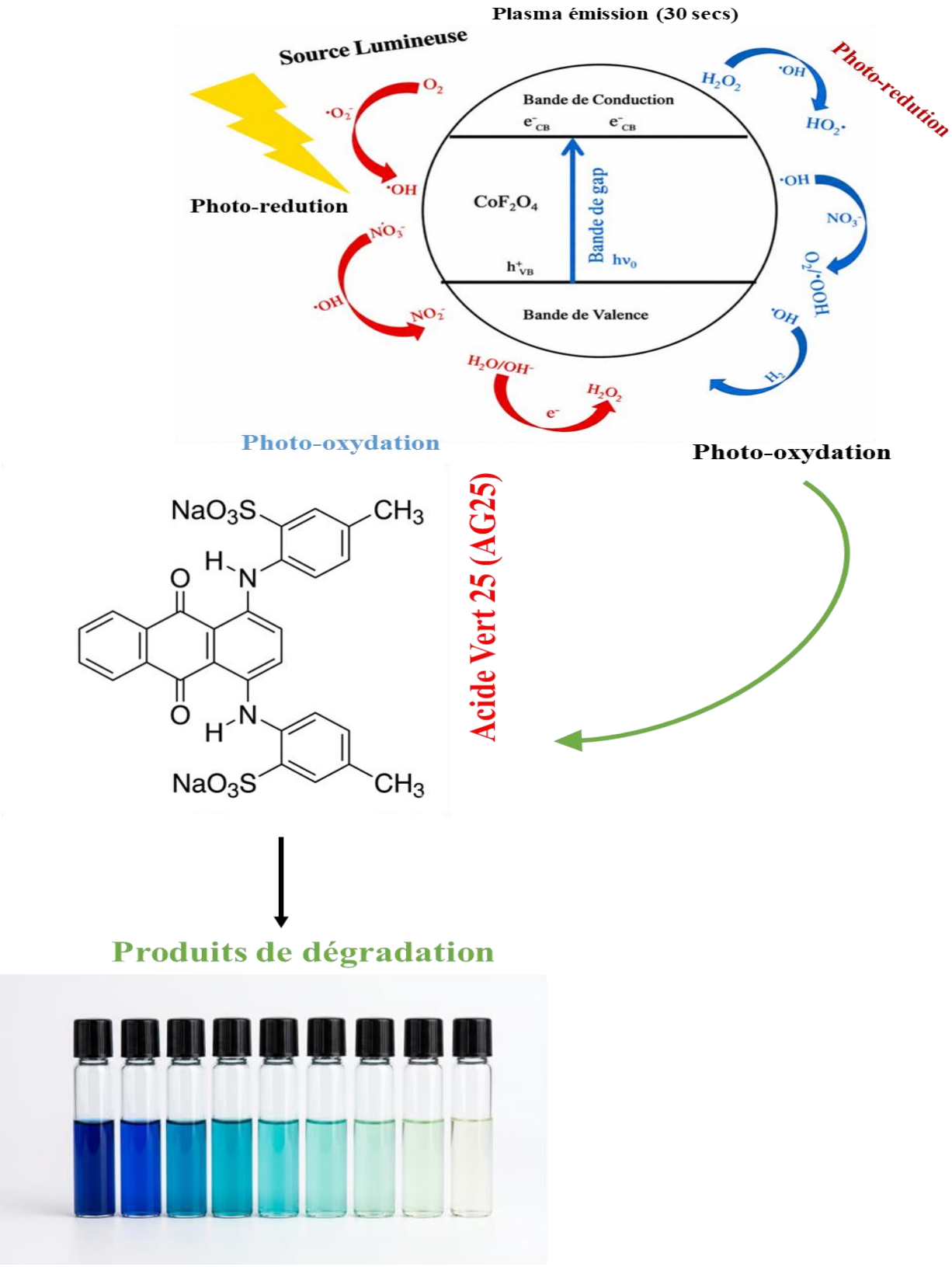

Figure V.7 Mécanisme de dégradation de l'AG25 par GAD/PAW

En résumé, l'analyse comparative des différents systèmes de traitement a montré que la méthode PAW/NFCo/UV présente l'efficacité de dégradation la plus élevée pour le colorant AG25. Les conditions optimales incluent une concentration de 3 g/L de nanoferrite de cobalt et un temps de traitement de 360 minutes. L'activation de l'eau par plasma (PAW) s'est avérée rapide et performante, avec une durée d'exposition de seulement 30 secondes. Par ailleurs, les traitements NFCo et UV voient leur efficacité influencée par le pH. Pour choisir le procédé le plus adapté, il est recommandé de se référer aux données du tableau V.2, en prenant en compte divers paramètres tels que :

- La consommation énergétique
- L'utilisation de produits chimiques
- Les temps de traitement
- L'impact environnemental

Cette approche permet d'optimiser la sélection en fonction des contraintes techniques, économiques et écologiques.

Tableau V.2 Résultats comparatifs entre les différents traitements

t_{TPDR} (min) Exposition GAD 30 sec	UV	PAW	PAW/ UV	PAW/ NFCo 3g/L	PAW/ NFCo/ UV 3g/L	Temps (min)	NFCo/ UV pH=10 3g/L	NFCo/ UV pH=6 3g/L	NFCo/ UV pH=2 3g/L
% de dégradation de l'AG25									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	34	49,1	53,7	82,7	1	14,6	18,2	58,7
10	0	36,7	49,6	56,2	84,7	5	14,7	20,5	60
30	0	37,2	50	61,4	85,3	10	15,4	20,5	70,9
60	0	39,4	52,8	61,8	86,7	15	15,8	20,6	71,1
90	0	44	60,5	63,5	87,8	20	16,1	20,8	71,7
120	0	45,1	61,2	65,2	90,1	30	16,1	21,2	71,9
150	0	48,6	65,3	68,4	91,3	45	16,3	21,2	72,4
180	0	48,2	68	69	93	60	16,6	21,5	75,6
240	0	52	69,1	70,4	94,8				
300	0	55,3	72,1	70,8	96,7				
360	0	56,1	79,13	72,4	99,1				

Les systèmes hybrides PAW/UV, PAW/NFCo et PAW/NFCo/UV ont significativement amélioré l'efficacité de dégradation de l'AG25 comparé au NFCo seul. Ces résultats confirment l'intérêt de combiner plusieurs techniques d'oxydation avancée pour éliminer les contaminants organiques comme ce colorant. Le système PAW/NFCo/UV, en particulier, exploite un effet synergique entre l'eau activée par plasma, la nanoferrite de cobalt (NFCo) et les UV, permettant une décoloration optimale. Par ailleurs, les nano photocatalyseurs magnétiques (ex.NFCo) représentent une alternative prometteuse aux catalyseurs traditionnels (hétérogènes/homogènes), grâce à leur efficacité accrue, leur activité catalytique élevée et leur facile récupération par séparation magnétique. Cette propriété améliore leur durabilité et rentabilité dans le traitement des eaux usées [33,49,50].

V.2 Activation photocatalytique du peroxodisulfate par les nanoferrites de cobalt pour la dégradation de l'AG25

Cette étude propose une stratégie combinant :

1. Le peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$) comme précurseur de radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$)
2. Les nanoferrites de cobalt ($CoFe_2O_4$) comme catalyseur magnétique hétérogène
3. Rôle de l'irradiation UV dans l'activation photocatalytique synergique

➢ Mécanismes clés envisagés :

- Activation catalytique du $S_2O_8^{2-}$ par les sites métalliques du NFCo :

$$\mathbf{Co^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Co^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}}$$

$$\mathbf{Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}}$$

- Activation photocatalytique sous UV :

$$\mathbf{S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2\ SO_4^{\bullet-}}$$

$$\mathbf{CoFe_2O_4 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \rightarrow {}^{\bullet}HO/SO_4^{\bullet-}}$$

➢ Avantages théoriques du système hybride :

1. **Synergie radicalaire :**
   - Production simultanée de $SO_4^{\bullet-}$ ($E° = +2,5\text{-}3,1$ V vs. NHE) et $^{\bullet}HO$ ($E° = +2,8$ V vs. NHE)
   - Complémentarité des voies d'oxydation.
2. **Efficacité accrue :**
   - Régénération continue des sites actifs Co^{2+}/Fe^{2+} sous UV.
   - Minimisation des recombinaisons électron-trou.
3. **Stabilité améliorée :**
   - Structure spinelle résistante à la lixiviation.
   - Possibilité de séparation magnétique.

V.2.1 Influences des facteurs déterminants

V.2.1.1 Influence de la concentration en $CoFe_2O_4$ sur l'efficacité de dégradation de l'AG25

L'étude systématique de la concentration en nanoferrites de cobalt (0,2 à 3 g/L) révèle une relation non linéaire entre la dose catalytique et l'efficacité de dégradation (Figure V.8). L'ajout de catalyseur améliore significativement le rendement par rapport au témoin sans catalyseur (48%). L'efficacité croît pour atteindre un optimum de 68% à 1 g/L. Au-delà de cette concentration, on observe une baisse notable de l'efficacité (65% à 1,5 g/L, 62% à 2 g/L), suggérant un phénomène d'ombrage ou d'agrégation des nanoparticules, avant une légère remontée à 3 g/L à 71%

- Sans catalyseur : efficacité limitée à 48%
- Plage optimale (0,2–1,5 g/L) :
- Augmentation progressive de 52% à 68%
- Gain d'efficacité de + 16% (soit + 0,11%/mg de catalyseur)

➢ Surconcentration (> 1,5 g/L) :

  ✓ Diminution à ~65% à 2 g/L.

  ✓ Chute à < 63% à 3 g/L.

➢ Mécanismes expliquant cette tendance (tableau V.3) :

Tableau V.3 Effets bénéfiques (0,2–1,5 g/L)

Facteur	Impact	Référence
Surface active accrue	↗ Sites disponibles pour la génération de $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$	[51]
Adsorption améliorée	↗ Concentration locale d'AG25 près des sites actifs	-
Recyclage des Fe^{2+}	↗ Régénération des centres redox ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$)	[52]

- Validation comparative et choix de la concentration optimale

Ces observations corroborent les résultats rapportés par [53] dans l'étude de la dégradation du sulfamonométhoxine par activation du persulfate avec des nanoparticules de Fe_3O_4. Comme dans notre système, les auteurs ont démontré que :

1. Effet de surcharge catalytique :

- Une augmentation de la masse catalytique au-delà du seuil optimal (>1 g/L dans leur cas) entraîne :
  - ✓ Des réactions secondaires parasites consommant les $SO_4^{\bullet-}$.
  - ✓ Une réduction de l'efficacité globale de ~20% lorsque [Fe_3O_4] passe de 1 à 2 g/L.

La surcharge catalytique favorise des réactions secondaires, notamment :

$$\mathbf{SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}} \qquad \textbf{(Eq.V.38)}$$

Cette consommation compétitive des $SO_4^{\bullet-}$ réduit leur disponibilité pour attaquer l'AG25.

2. **Concentration optimale retenue** :

- **1 g/L** de $CoFe_2O_4$ pour nos essais ultérieurs, car elle permet :
  - ✓ Un **compromis** entre activité maximale (68%) et stabilité du système.
  - ✓ La **minimisation** des réactions secondaires (économie de réactifs).

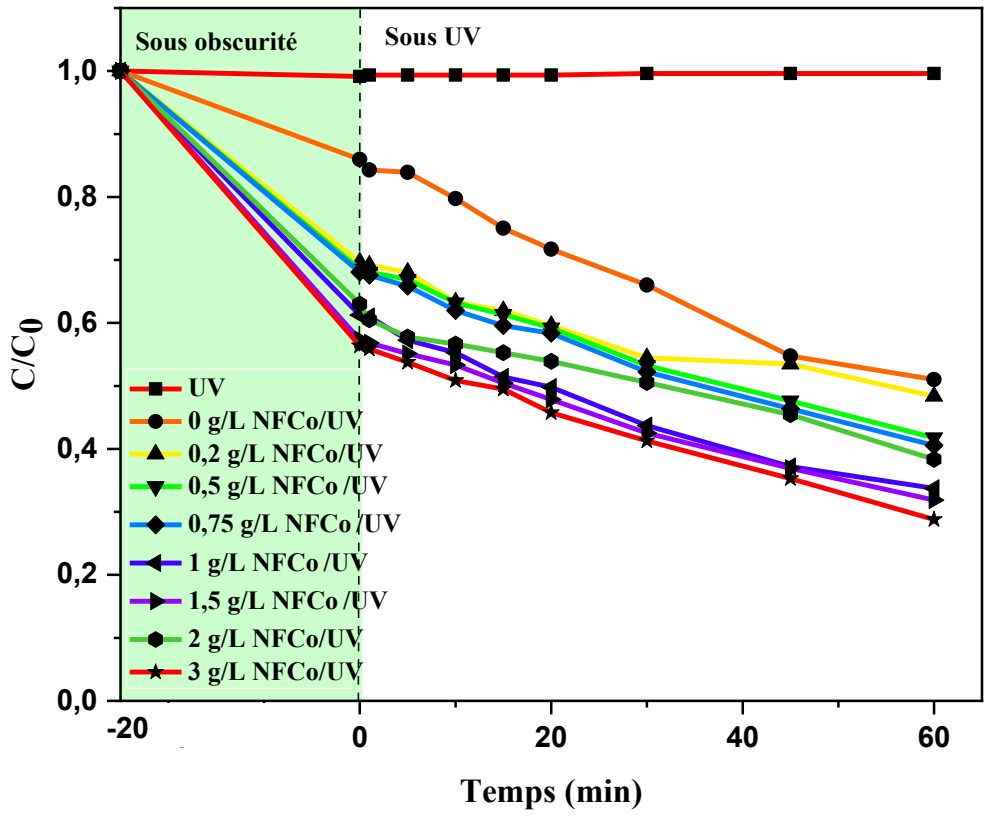

Figure V.8 Effets de différentes doses de $CoFe_2O_4$ (NFCo) sur la décoloration de l'AG25. (Conditions expérimentales : [AG25] : 75µmol.L^{-1}, [$CoFe_2O_4$] : 0,2~3 g L^{-1}, [PS] : 0,5g.L^{-1}, volume de solution : 50mL, pH ~ naturel) et temps de réaction =60min).

V.2.1.2 Optimisation de la concentration en peroxodisulfate (PS) : synergie avec $CoFe_2O_4$/UV

L'influence de la concentration en peroxodisulfate (PS, 0,02–0,75 g/L) sur la dégradation de l'AG25 a été systématiquement évaluée (Figure V.9). L'optimisation de la concentration en peroxodisulfate (PS) montre que son effet sur la déglaration de l'AG25 est faible en deçà de 0,2 g/L (≤ 26%), mais devient importante au-delà. L'efficacité passe en effet de 26% à 0,2 g/L à 70% à 0,5 g/L, pour atteindre un maximum de 80% à la concentration optimale de 0,75 g/L, soulignant la synergie critique entre le PS et le catalyseur $CoFe_2O_4$ sous UV. Ainsi,

1. **Sans PS :**

- Le système $CoFe_2O_4$/UV seul (1 g/L) ne dégrade que 15 % de l'AG25, confirmant la faible efficacité en l'absence de PS.

- **Cette observation rejoint la littérature :**
  - ✓ 16 % d'adsorption du para-nitrophénol par $CuFe_2O_4$ seul, donc sans activation (UV, persulfate…), le catalyseur n'est pas capable de le dégrader efficacement [54].
  - ✓ < 7 % de dégradation de la rhodamine B par $CoFe_2O_4$ sans activateur [55]

2. Avec PS :

- Une augmentation progressive de la concentration en PS (0,02 → 0,75 g/L) entraîne une amélioration significative (→ 80 % de dégradation).

L'efficacité de dégradation est fortement influencée par la concentration en PS. Le taux passe de 15% sans catalyseur à un optimum de 68 % pour 1 g/L.

Mécanismes principaux :

- ✓ Production accrue de radicaux ($SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$) via :

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + Fe^{3+}$$

- ✓ Synergie photocatalytique : l'UV régénère les sites Fe^{2+}/Co^{2+} actifs, prolongeant la production radicalaire.

3. Concentration optimale :

- 0,75 g/L de PS a été retenu comme optimum, aligné avec les études antérieures [56,57] démontrant :
  - ✓ La saturation des sites actifs au-delà de cette concentration.
  - ✓ L'équilibre entre génération de radicaux et leur consommation parasite.

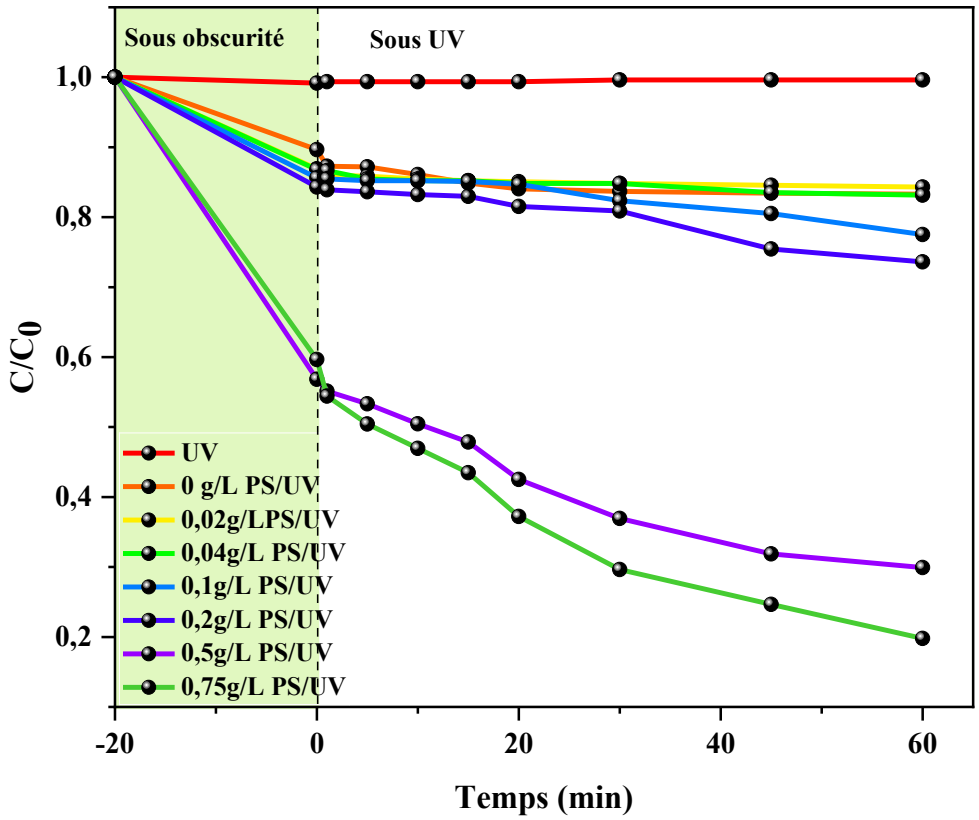

Figure V.9 Effets des différentes doses de PS sur la décoloration de l'AG25. (Conditions expérimentales : [AG25] = 75 µmol·L⁻¹ ; [PS] = 0,02-0,75 g/L ; [$CoFe_2O_4$] = 1 g/L ; volume de solution = 50 mL ; pH ~ naturel, temps de réaction = 60 min).

V.2.1.3 Impact du pH initial sur l'efficacité du système $CoFe_2O_4$/PS/UV : Optimisation des conditions réactionnelles

L'influence du pH initial (2,0–10,0) sur la dégradation photocatalytique de l'AG25 a été évaluée dans le système $CoFe_2O_4$/PS/UV, y compris le pH naturel de l'AG25 mesuré à 6,7 (Figure V.10). Les résultats montrent que l'acidité du milieu accélère drastiquement la dégradation : elle est complète (100 %) en seulement 20 minutes à pH=2, contre 60 minutes à pH=4. En milieu neutre et basique, l'efficacité diminue, avec des taux de dégradation atteignant ~80% à pH=6,7, 77% à pH=8 et 75% à pH=10.

Résultats clés :

- En milieu acide (pH 2,0–4,0) :
  - ✓ Efficacité maximale observée (≥ 90 % de dégradation)

✓ **Mécanismes favorisés :**

- Stabilité des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ (demi-vie prolongée en milieu acide)
- Activation optimale du PS selon la réaction :

$$S_2O_8^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{\bullet-}$$

➢ Prévention de la précipitation du fer (maintien des sites actifs Fe^{2+}/Fe^{3+})

✓ En milieu neutre à basique (pH 6,7–10,0)

✓ Diminution progressive de l'efficacité (jusqu'à <40 % à pH 10)

➢ **Causes identifiées :**

- Décomposition rapide des $SO_4^{\bullet-}$ en $^{\bullet}HO$ moins réactifs à pH élevé suivant la réaction :

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}HO$$

➢ **Désactivation du catalyseur :**

- Formation d'hydroxydes métalliques (Co/Fe-OH) bloquant les sites actifs.

➢ Validation par la littérature

- **Études concordantes :**
- Xiao et al. 2024) [58]: efficacité > 80 % à pH 3 pour la dégradation du bleu de méthylène par PS/Fe_3O_4.
- Rodriguez-Narvaez et al. 2020) [59] : chute à 30 % à pH 10 due à la précipitation des ions fer

➢ Implications pratiques

- pH optimal recommandé : 2,0-4,0.

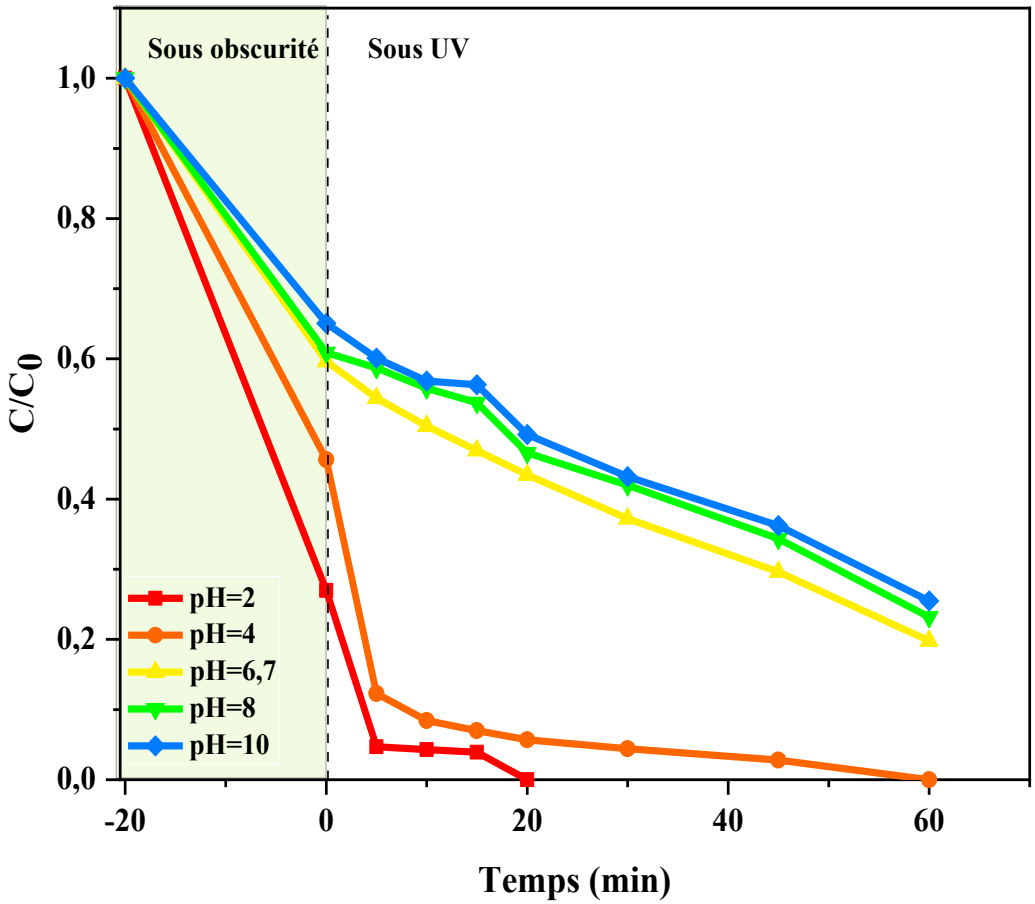

Figure V.10 Influence du pH sur l'efficacité de décoloration de l'AG25 dans le système $CoFe_2O_4$/PS/UV. (Conditions expérimentales : [AG25] : 75 µM ; [$CoFe_2O_4$] : 1 $g.L^{-1}$; [PS] : 0,75 $g.L^{-1}$; volume de la solution : 50 mL ; pH = 2 -10 et temps de réaction = 60 min).

V.2.1.4 Effet du pH sur la cinétique de dégradation : optimisation des conditions réactionnelles

Les résultats (Figure V.10) démontrent une efficacité maximale en milieu acide :

- ✓ **pH = 2 :** dégradation complète (100 %) en 20 min – cinétique la plus rapide observée.
- ✓ **pH = 4 :** dégradation totale atteinte en 60 min.

➢ **Mécanismes clés :**

- Stabilité accrue des $SO_4^{\bullet-}$: ces radicaux persistent plus longtemps en milieu acide, favorisant l'attaque des chromophores de l'AG25 [60].

➢ **Protonation du PS :**

$$S_2O_8^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{\bullet-} \qquad \textbf{(Eq.V.39)}$$

Charge de surface positive du $CoFe_2O_4$ ($pH < pH_{pcz} = 6,1$) :

- Attraction électrostatique avec les $SO_4^{\bullet-}$ chargés négativement, optimisant leur utilisation [61].

➢ Réduction d'efficacité en milieu neutre à basique (pH 6–10)

- **pH = 6 :** Efficacité modérée (80%), pH = 8-10 : chute à 72-74 %.

➢ **Causes identifiées :**

- Conversion des $SO_4^{\bullet-}$ en $^{\bullet}HO$ (moins réactifs) :

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}HO \qquad \textbf{(Eq.V.40)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}HO \qquad \textbf{(Eq.V.41)}$$

- Répulsion électrostatique : surface du $CoFe_2O_4$ chargée négativement ($pH > 6,1$) repousse les $SO_4^{\bullet-}$ [5].
- Passivation du catalyseur : formation de couches d'hydroxydes ($Co(OH)_2$/$Fe(OH)_3$) bloquant les sites actifs.

➢ Implications pour la conception du procédé

- Condition optimale retenue : pH = 2 (dégradation complète en 20 min).

V.2.1.5 Impact de la concentration initiale en AG25 sur l'efficacité de dégradation : Mécanismes de saturation et optimisation des ratios catalytiques

➢ Relation concentration-efficacité

L'étude de la concentration initiale d'AG25 (75-250 µM) révèle une dégradation différentielle sous conditions optimales (Figure V.11) :

- 75 µM : 100 % de décoloration (dégradation complète)
- 150 µM : 80 % d'efficacité
- 250 µM : 65 % seulement

Ces résultats s'alignent avec les observations sur la dégradation des colorants azoïques, où une concentration critique (~200 µM) limite l'oxydation avancée [62].

➢ **Mécanismes clés**

a) Saturation des sites actifs du $CoFe_2O_4$:

- À [AG25] > 150 µM, la surface catalytique est saturée, comme démontré par [6] pour les nanoferrites.
- Conséquences : réduction de l'adsorption des molécules d'AG25
- Blocage partiel de l'accès à la lumière UV (effet d'écran)

b) Compétition pour le peroxodisulfate (PS) :

➢ La surconsommation de PS par l'excès d'AG25 limite la production de radicaux :

- $S_2O_8^{2-}$ + AG25 → Intermédiaires (Réaction parasite, [62])
- Résultat : déficit en $SO_4^{\bullet-}$ pour la minéralisation complète.
- [6] confirme le rôle critique du ratio [PS]/[polluant] (>10 :1)
- [62] décrit un seuil de saturation similaire pour le bleu de méthylène/$MnFe_2O_4$

c) Stratégies d'optimisation (inspirées de [7,70]) pour les effluents concentrés :

- Augmenter proportionnellement [PS] et [$CoFe_2O_4$]
- Traitement en cascade (étapes séquentielles)
- Modification du catalyseur par des ligands chélatants (ex. acide citrique).

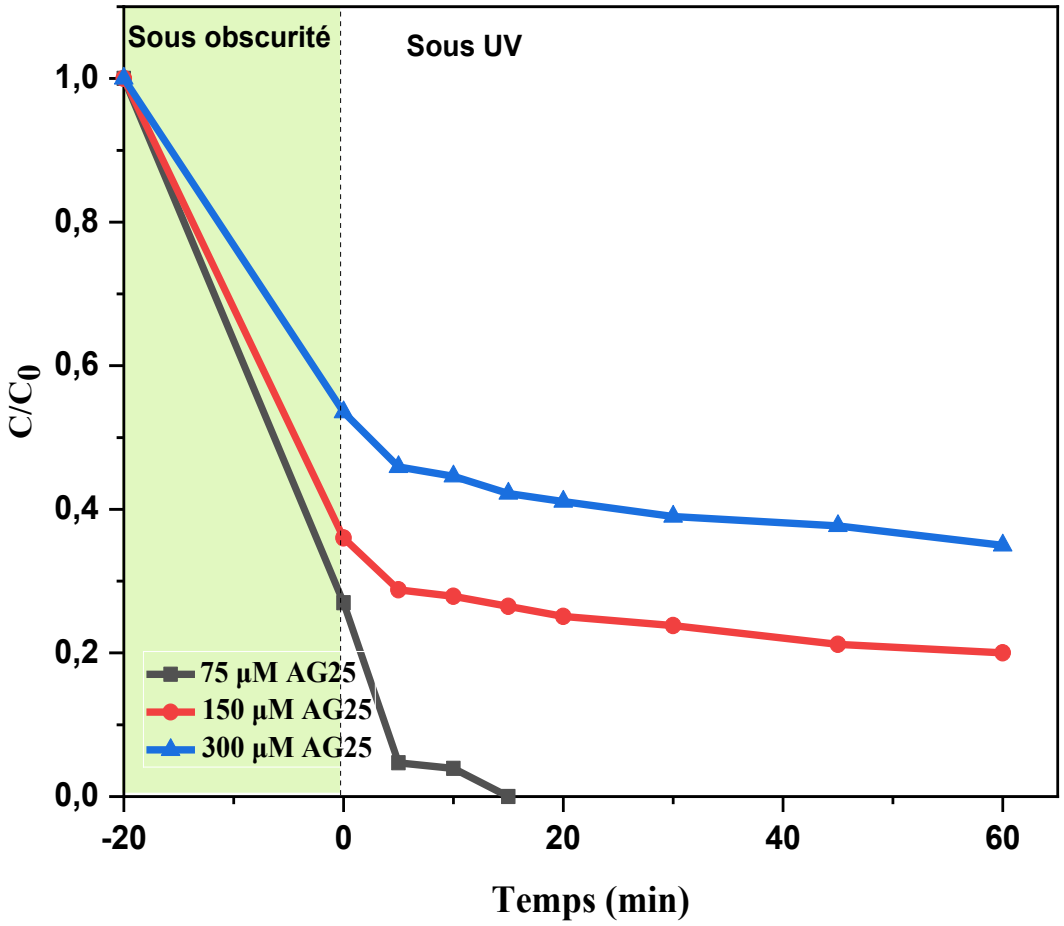

Figure V.11 Effet de la concentration initiale dans un système différent (Conditions expérimentales : [AG25] : 75, 150 et 300 µmol.L^{-1}, [$CoFe_2O_4$] : 1 g.L^{-1}, [PS] : 0,75 g.L^{-1}, volume de la solution : 50 mL, pH = 2 et temps de réaction = 60 min).

V.2.1.6 Évaluation comparative des systèmes de photodégradation de l'AG25 : rôle déterminant du milieu acide et de la synergie $CoFe_2O_4$/ PS/UV

Partie 1 : Méthodologie et résultats préliminaires

Dispositif expérimental

Les essais comparatifs ont été conduits uniquement avec les systèmes photocatalytiques:

- UV seul
- PS/UV
- $CoFe_2O_4$/UV
- $CoFe_2O_4$/ PS/UV

➢ **Conditions fixes :**

- ✓ [PS] = 0,75 g/L ; [$CoFe_2O_4$] = 1 g/L
- ✓ pH = 6,7 (neutre) vs 2,0 (acide)
- ✓ Temps de traitement : 20 min

2. Résultats majeurs (Figure V.12)

a) UV seul :

- Dégradation négligeable (<5 %)
- Interprétation :
  - ✓ Stabilité photochimique de l'AG25 sous UV seul.
  - ✓ Nécessité d'activateurs (PS ou catalyseur) pour initier la dégradation.

b) PS/UV en milieu acide (pH=2) :

- Efficacité modérée (47 %)
- Mécanisme :
  - ✓ Activation photochimique du PS générant des $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$:

$$S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2SO_4^{\bullet-} \qquad \textbf{(Eq.V.42)}$$

  - ✓ Limite : potentiel redox insuffisant (E_0 = 2,01 V) pour une dégradation complète [57,63].

c) $CoFe_2O_4$/UV en milieu acide (pH=2) :

➢ Efficacité comparable (48 %)

➢ Avantage :

- ✓ Stabilisation des radicaux par les sites Fe^{2+}/Co^{2+} en milieu acide.
- ✓ Pas de dépendance au PS.

V.2.2 Mécanismes avancés et performance optimale

1. Photocatalyse avec $CoFe_2O_4$: génération et limites des porteurs de charge

L'irradiation UV excite le $CoFe_2O_4$ (Éq. V.35), générant :

- ✓ Trous (h^+) dans la bande de valence (BV) : oxydent directement l'AG25 ou produisent des $^{\bullet}HO$ via Éq.V.44.
- ✓ Électrons (e^-) dans la bande de conduction (BC) : réduisent O_2 en $O_2^{\bullet-}$ (radicaux superoxyde).

2. Problématique :

- ✓ Recombinaison rapide h^+/e^- → Efficacité limitée (dégradation <50 % avec $CoFe_2O_4$/UV seul).

3. Synergie $CoFe_2O_4$/ PS/UV : amplification radicalaire

Le couplage avec le peroxodisulfate résout cette limitation via :

a) L'activation catalytique du PS par $CoFe_2O_4$:

- Cycle redox Fe^{2+}/Fe^{3+} (Éq. V.43 et V.44) :

$$\mathbf{S_2O_8^{2-} + \equiv Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-} + \equiv Fe^{3+}} \qquad \textbf{(Eq.V.43)}$$

$$\mathbf{\equiv Fe^{3+} + e_{CB}^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}} \qquad \textbf{(Eq.V.44)}$$

La notation $\equiv Fe^{3+}$ signifie qu'il est lié à la surface du catalyseur $CoFe_2O_4$ et $\equiv Fe^{2+}$ est régénéré à la surface

- Avantage : régénération continue des sites Fe (II), maintenant la production de $SO_4^{\bullet -}$.

b) Activation photochimique directe du PS (Éq. V.45) :

$$\mathbf{S_2O_8^{2-} + e_{BC}^- \rightarrow SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-}} \qquad \textbf{(Eq.V.45)}$$

- Avantage : utilisation des e^- pour éviter la recombinaison.

c) Production supplémentaire de $^{\bullet}HO$ (Éq. V.46) :

$$\mathbf{SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}HO + H^+} \qquad \textbf{(Eq.V.46)}$$

3. Résultats principaux et impact du pH

- Efficacité maximale : 100 % à pH = 2 (milieu acide) et 56 % à pH = 6,7 (neutre). Ainsi, en milieu acide, il y a une stabilisation des $SO_4^{\bullet -}$ (demi-vie prolongée), une protonation du PS (facilite sa réduction) et une charge positive du catalyseur (attire les anions $SO_4^{\bullet -}$). Par contre en milieu neutre, il existe une compétition avec la conversion des $SO_4^{\bullet -}$ en $^{\bullet}HO$ (moins réactifs).

4. **Conclusion et perspectives**

- Avantage du système hybride : combinaison de 3 voies radicalaires ($SO_4^{\bullet -}$, $^{\bullet}HO$, $O_2^{\bullet -}$) et régénération catalytique des sites métalliques (Fe/Co).

- Applications potentielles : traitement des effluents industriels concentrés et adaptation à d'autres polluants récalcitrants (ex. médicaments).

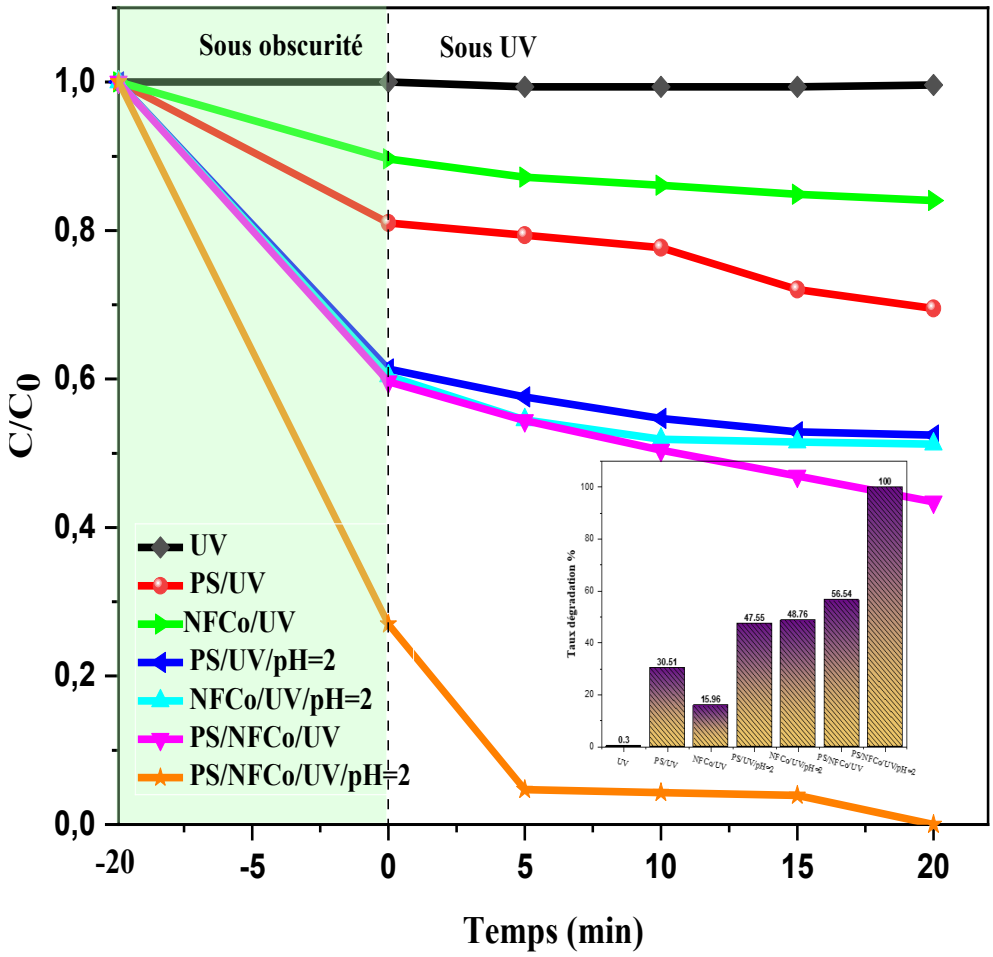

Figure V.12 Efficacité comparée des systèmes de dégradation de l'AG25 sous différentes conditions : [AG25] : 75 µM, [$CoFe_2O_4$] : 1 g.L^{-1}, [PS] : 0,75 g.L^{-1}, volume de la solution : 50 mL).

V.2.3 Stabilité et réutilisabilité du catalyseur $CoFe_2O_4$ dans la dégradation de l'AG25 : performances et mécanismes de vieillissement

1. Importance de la réutilisation catalytique

La réutilisation des catalyseurs magnétiques comme le $CoFe_2O_4$ présente des avantages fondamentaux :

- Économiques : réduction des coûts de traitement
- Environnementaux : limitation des déchets chimiques
- Technologiques : maintien de l'efficacité sur plusieurs cycles [64].

2. Performance catalytique du $CoFe_2O_4$ en cycles répétés

La stabilité et la réutilisabilité du catalyseur $CoFe_2O_4$, paramètres principaux pour une application pratique, ont été évaluées sur cinq cycles successifs (Tableau V.4, Figure V.13). Les résultats démontrent une excellente stabilité du matériau. Dès le premier cycle, une efficacité de dégradation complète (100 %) est atteinte. Une perte d'activité très modérée, de seulement 2 %, est observée au deuxième cycle (98 %). Cette tendance se poursuit de manière graduelle, avec des efficacités de 96 % et 93 % aux cycles 3 et 4, correspondant à des pertes cumulées de 4 % et 7 %. Après cinq cycles, le catalyseur conserve une performance remarquable de 87 %, avec une perte d'activité totale limitée à 13 %. Cette faible perte d'efficacité confirme la robustesse structurale du $CoFe_2O_4$ et son fort potentiel pour une utilisation prolongée dans les procédés d'oxydation avancée.

Tableau V.4 Efficacité de dégradation et perte d'activité du catalyseur $CoFe_2O_4$ au cours de cinq cycles de réutilisation.

Cycle	Efficacité (%)	Perte d'activité (%)
1	100	-
2	98	2
3	96	4
4	93	7
5	87	13

➢ **Mécanisme de désactivation :**

- Adsorption progressive des sous-produits sur les sites actifs
- Réduction probable de la surface accessible
- Altération partielle de la structure spinelle (XRD post-réaction) [65]

3**. Rôle stabilisateur du milieu acide**

- Préservation des sites Fe^{2+}/Co^{2+} actifs
- Optimisation de la production de $SO_4^{\bullet -}$:

$$\mathbf{S_2O_8^{2-} + H^+ + \equiv Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet -} + \equiv Fe^{3+} + HSO_4^-}\ \mathbf{[66].}$$

- Lixiviation limitée des métaux (< 2 % après 5 cycles).

4. **Stratégies d'amélioration**

- Nettoyage régénérant : lavage acide (HCl 0,1 M) entre les cycles
- Modification de surface : enrobage SiO_2 pour protéger les sites actifs [67].
- Optimisation du pH : maintien à pH = 2 pour minimiser la désactivation.

5. Perspectives

- Objectif industriel : ≥ 10 cycles avec < 20 % de perte d'efficacité
- Analyse du vieillissement : étude TEM/XPS approfondie

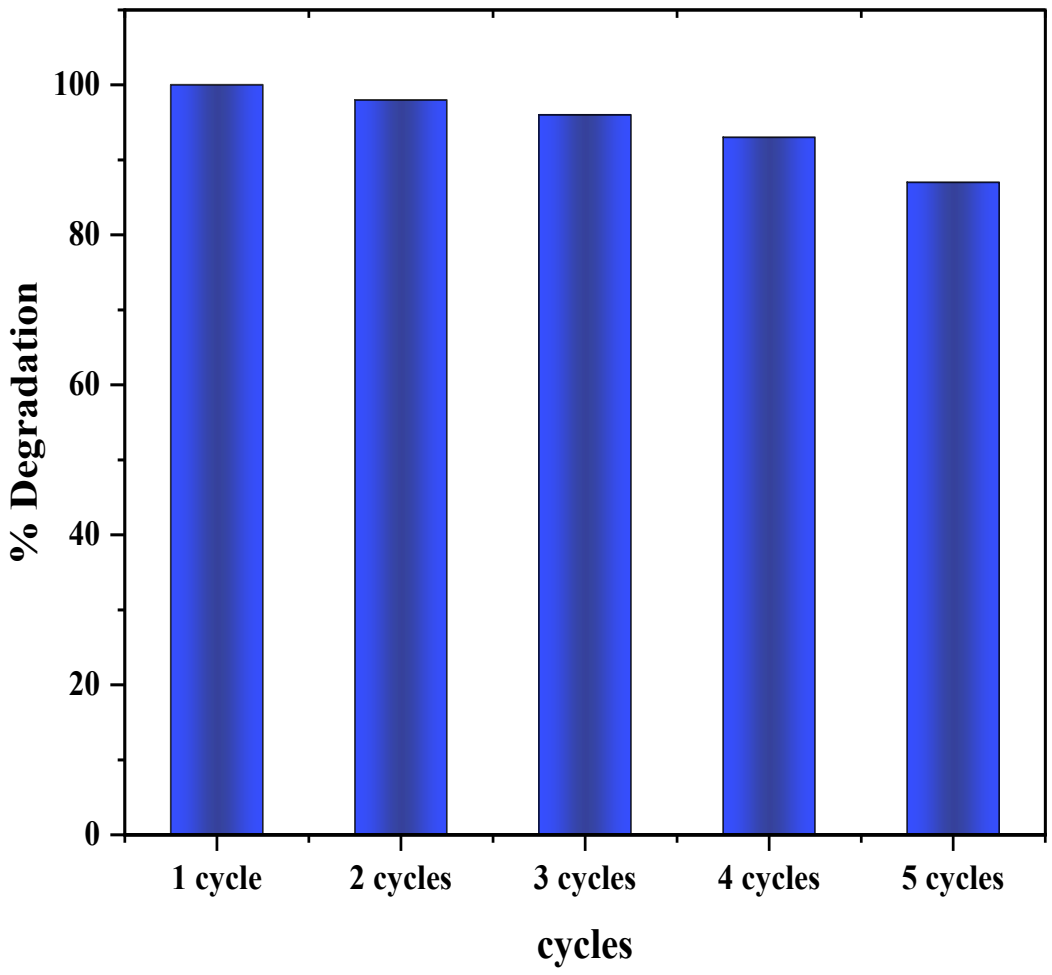

Figure V.13 Réutilisation du système PS/NFCo/UV pour la dégradation du colorant AG25 Conditions expérimentales : $[AG25]_0$ = 75µM, $[CoFe_2O_4]$ = 1 $g.L^{-1}$; [PS] = 0,75 $g.L^{-1}$; pH initial = 2 et temps de réaction = 20 min.

Le $CoFe_2O_4$ démontre une capacité élevée à activer le PS via deux voies complémentaires :

- Voie redox surfacique :

$$\equiv Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow \equiv Fe^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}$$

→ Génération directe de $SO_4^{\bullet-}$ sans besoin d'UV [68]

- Voie photocatalytique (sous UV) :

$$CoFe_2O_4 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \rightarrow SO_4^{\bullet-}/^{\bullet}HO$$

→ Synergie avec les cycles Fe^{2+}/Fe^{3+}

➢ **Avantages pour la stabilité et la réutilisation**

- Robustesse structurale :
  - ✓ Conservation de la structure spinelle après 5 cycles (XRD)
  - ✓ Lixiviation négligeable des ions Co/Fe [68]
- Réactivité maintenue :
  - ✓ Efficacité moyenne > 90 % sur 5 cycles (Figure V.13)
  - ✓ Régénération partielle des sites par lavage acide (HCl 0,1 M)

➢ Défis pratiques et solutions potentielles

a) Perte de catalyseur lors des lavages :

- Cause : entraînement mécanique des nanoparticules (< 5 % par cycle)
- Impact : réduction progressive de [$CoFe_2O_4$] active

b) Stratégies d'atténuation :

- Récupération magnétique optimisée :
  - ✓ Augmentation du gradient de champ
  - ✓ Réduction du volume de lavage [69].
- Immobilisation sur support :
  - ✓ Fibres magnétiques (ex. biochar/$CoFe_2O_4$)
  - ✓ Aérogels $SiO_2/CoFe_2O_4$

c) Perspectives industrielles

- Limiter les pertes à < 1 % par cycle

- Systèmes en flux continu pour éviter les étapes de lavage

V.2.4 Impact des anions inorganiques sur l'efficacité du système PS/$CoFe_2O_4$/UV: mécanismes d'inhibition et stratégies d'atténuation

La mise en œuvre des procédés d'oxydation avancée en conditions réelles est souvent entravée par la présence d'anions inorganiques, qui peuvent piéger les radicaux et réduire drastiquement l'efficacité du traitement. Cette section analyse **l'impact des anions inorganiques courants (Cl^-, NO_3^-, HCO_3^-)** sur l'efficacité du système PS/$CoFe_2O_4$/UV. Nous y examinons les **mécanismes d'inhibition** spécifiques à chaque anion et discutons des **stratégies potentielles pour atténuer** leurs effets négatifs, un enjeu crucial pour l'application du procédé à des eaux naturelles complexes.

V.2.4.1 Contexte et méthodologie

L'étude des anions co-existant (Cl^-, NO_3^-, HCO_3^-) à 10 mM révèle leur impact différencié sur la dégradation de l'AG25 (Figure V.14), éclairant les défis liés aux eaux naturelles complexes.

V.2.4.1.1 Effet inhibiteur des chlorures (Cl^-)

- Réduction d'efficacité :
  - ✓ Taux de dégradation chutant à 82,43 % (vs 100 % sans Cl^-).
- Mécanismes radicalaires :
  - ✓ Piégeage des $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$ générant des espèces chlorées peu réactives :

$$SO_4^{\bullet-} + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^{\bullet} \qquad \textbf{(Eq.V.47)}$$

$$HO + Cl^- \rightarrow ClOH^{\bullet-} \qquad \textbf{(Eq.V.48)}$$

  - ✓ Formation de Cl_2 et HClO (oxydants faibles, Eq.V.48)

➢ Nos données corroborent :

(i) Les observations de [70] sur l'inhibition par Cl^- dans les systèmes PS/Fe^{2+}

(ii) Les conclusions de [71] concernant la faible réactivité des $Cl^{\bullet}$ avec les colorants azoïques

(iii) Les résultats de [72] établissant un lien direct entre concentration en Cl^- et diminution d'efficacité.

3. Implications pour les applications réelles

- Eaux salines/saumâtres : nécessité d'ajuster les doses de PS pour compenser l'inhibition.
- Solutions potentielles : augmentation du ratio [PS]/[Cl^-] (> 20:1) et utilisation de co-catalyseurs (ex. Ag^+ pour régénérer les $SO_4^{\bullet-}$)

V.2.4.1.2 Effet des ions nitrate (NO_3^-) sur la dégradation de l'AG25

Les ions nitrate ont montré un effet inhibiteur modéré sur l'efficacité du système PS/$CoFe_2O_4$/UV :

1. Impact sur la dégradation

- Réduction limitée :
  - ✓ Efficacité passant de 100 % à 95,6 % en présence de 10 mM de NO_3^- (Figure V.14).
  - ✓ Perte d'efficacité minime (4,4 %) comparée aux chlorures.

2. Mécanismes d'inhibition

- Compétition pour les radicaux :

- Piégeage partiel des $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$ via :

$$SO_4^{\bullet-} + NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_3^{\bullet} \quad \textbf{(Eq.V.49)}$$

$$HO + NO_3^- \rightarrow OH^- + NO_3^{\bullet} \quad \textbf{(Eq.V.50)}$$

$NO_3^{\bullet}$ est moins réactif que $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$ pour attaquer l'AG25.

- Absorption UV parasite :
  - ✓ Les NO_3^- absorbent une fraction du rayonnement UV ($\lambda < 300$ nm), réduisant l'excitation du $CoFe_2O_4$.

V.2.4.1.3 Effet inhibiteur marqué des HCO_3^-

- Réduction importante :
  - ✓ Efficacité chutant à 29% (perte de 71%) avec 10 mM de HCO_3^-
  - ✓ Effet bien plus prononcé qu'avec Cl^- (82,4%) et NO_3^- (95,6%)
- Mécanismes clés :
  - ✓ Neutralisation des radicaux actifs :

$$SO_4^{\bullet-} + HCO_3^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} + CO_3^{\bullet-} \quad \textbf{(Eq.V.51)}$$

$$^{\bullet}HO + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^{\bullet-} \quad \textbf{(Eq.V.52)}$$

  - ✓ Les radicaux $CO_3^{\bullet-}$ sont 100x moins réactifs que $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$ [81,82]

2. Avec les carbonates (CO_3^{2-}) :

$$SO_4^{\bullet -} + CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3^{\bullet -} \quad \textbf{(Eq.V.53)}$$

$$HO + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet -} \quad \textbf{(Eq.V.54)}$$

Ces 4 réactions convergent vers :

- Conversion totale des $SO_4^{\bullet -}$/$^{\bullet}HO$ en $CO_3^{\bullet -}$.
- Efficacité réduite à 29% (vs 100% sans anions).
- Constantes cinétiques défavorables :
  - ✓ $k(SO_4^{\bullet -} + HCO_3^-) = 1{,}6\times10^6\ M^{-1}s^{-1}$.
  - ✓ $k(^{\bullet}HO + CO_3^{2-}) = 4{,}1\times10^8\ M^{-1}s^{-1}$ [73,74].

Le tableau V.5 présente une analyse comparative systématique des impacts différentiels des anions (Cl^-, NO_3^-, HCO_3^-) sur l'efficacité du système $PS/CoFe_2O_4/UV$

Tableau V.5 Comparatif des effets anioniques

Anion	Concentration	Efficacité résiduelle	Perte d'efficacité	Mécanisme dominant	Réactivité des radicaux dérivés
HCO_3^-	10 mM	29%	71%	Neutralisation radicalaire	$CO_3^{\bullet -}$ (très faible)
Cl^-	10 mM	82,4%	17,6%	Génération d'espèces chlorées	$Cl^{\bullet}$/HClO (faible)
NO_3^-	10 mM	95,6%	4,4%	Piégeage partiel + absorption UV	$NO_3^{\bullet}$ (modérée)

3. Implications pratiques

- Classement des inhibiteurs :

  $HCO_3^- \gg Cl^- > NO_3^-$
- Stratégies d'atténuation :
  - ✓ Pour les eaux riches en HCO_3^- : ajustement du pH à <5 pour convertir HCO_3^- en CO_2. Augmentation des doses de PS (×2-3)
  - ✓ Pour les eaux saumâtres (fort $[Cl^-]$) : utilisation de barrières d'échange d'ions.

4. Conclusion

Cette étude révèle que :

1. Les bicarbonates sont les inhibiteurs les plus puissants des systèmes à base de $SO_4^{\bullet-}$
2. L'impact des anions suit l'ordre : $HCO_3^- > Cl^- > NO_3^-$
3. La conception des procédés doit intégrer une étape de caractérisation anionique préalable

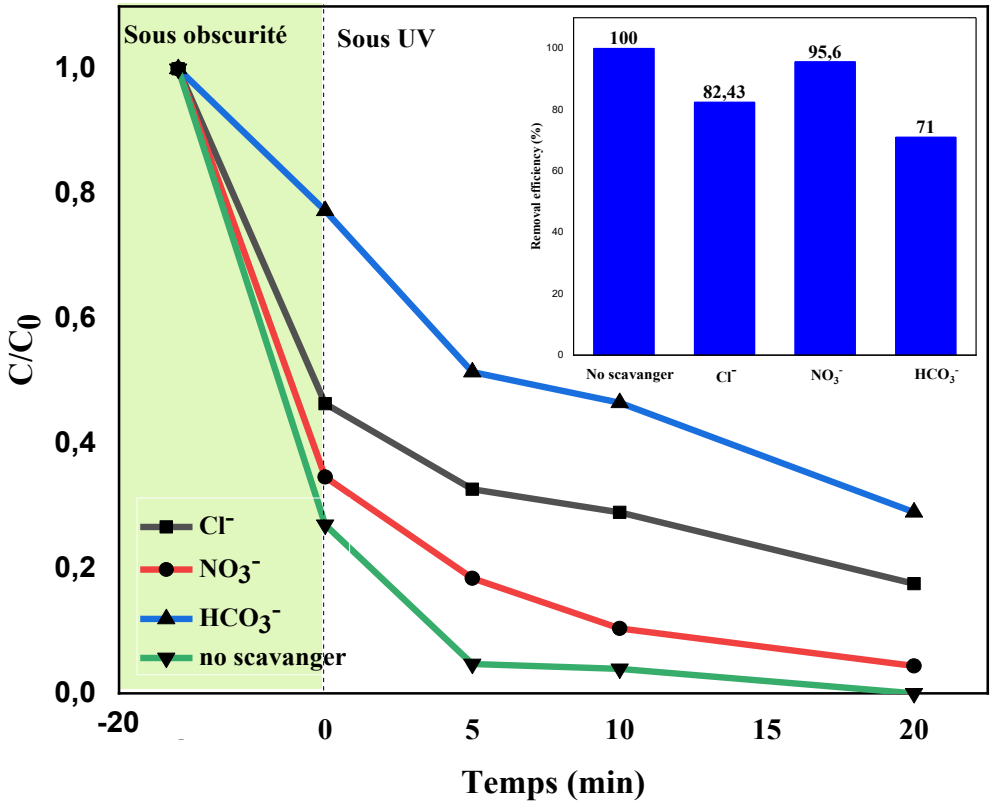

Figure V.14 Effet de différents anions sur la dégradation de l'AG25 dans le système PS/NFCo/UV. Conditions expérimentales : catalyseur = 1 $g.L^{-1}$; PS = 0,75 $g.L^{-1}$; pH = 2 ; $[AG25]_0$= 75 µM.

V.2.5 Effet des piégeurs de radicaux libres sur le système PS/$CoFe_2O_4$/UV : mécanismes et implications

1. Contexte et méthodologie

L'identification des radicaux libres impliqués dans un procédé d'oxydation avancée est une étape fondamentale pour la compréhension de ses mécanismes réactionnels. L'ajout de piégeurs (ou scavengers) spécifiques, capables d'interagir sélectivement avec certaines espèces radicalaires, constitue la méthodologie de référence pour établir leur contribution relative à la dégradation des polluants. Cette section présente les résultats de tests de piégeage systématiques visant à élucider les mécanismes radicalaires à l'œuvre dans le système PS/$CoFe_2O_4$/UV et à en déduire les implications pour son efficacité. Pour ce faire, l'impact de différents inhibiteurs a été caractérisé (Figure V.15).

Les tests ont été conduits en conditions acides optimales (pH = 2) en utilisant une gamme représentative de piégeurs :

- Alcools (méthanol, éthanol, *tert*-butanol - TBA) à 100 mM, pour discriminer entre les radicaux sulfate ($SO4^{\bullet-}$) et hydroxyles ($^{\bullet}HO$).
- Composés aromatiques (acide benzoïque à 10 mM), comme piégeur spécifique des radicaux $^{\bullet}HO$.
- Antioxydants (acide ascorbique à 10 mM), pour évaluer l'impact d'un réducteur puissant.
- Sels inorganiques (iodure de potassium, KI à 10 mM), un piégeur efficace pour une large gamme d'espèces oxydantes.

L'analyse de l'inhibition différentielle induite par ces agents permet de valider le rôle prépondérant de $SO4^{\bullet-}$ et/ou de $^{\bullet}HO$ et de proposer un schéma réactionnel détaillé pour la dégradation du polluant modèle.

2. Résultats et hiérarchisation des effets

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau V.6

Tableau V.6 Effet des inhibiteurs sur l'efficacité du système PS/$CoFe_2O_4$/UV pour la dégradation de l'AG25

Inhibiteur	Concentration	Efficacité résiduelle	Mécanisme dominant	Références
KI	10 mM	35%	Piégeage des radicaux libres	[75]
Acide ascorbique (AA)	10 mM	48%	Piégeage $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$	[76–79]
Acide benzoïque (AB)	10 mM	50%	Inhibition sélective des $^{\bullet}HO$	[79,80]
Éthanol	100 mM	73%	Piégeage mixte $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$	[81,82]
***Ter*-butanol (TBA)**	100 mM	80%	Piégeage sélectif des $^{\bullet}HO$	[83]
Méthanol	100 mM	~100%	Adsorption limitée sur catalyseur	[82]

Interprétation des résultats du Tableau V.6

Les tests de piégeage des radicaux libres, résumés dans le Tableau V.6, permettent de valider le rôle prépondérant des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) dans la dégradation de l'AG25 par le système PS/$CoFe_2O_4$/UV et d'élucider les mécanismes réactionnels en jeu.

1. Prééminence des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$)

La forte inhibition observée avec l'iodure de potassium (KI, efficacité résiduelle de 35%) est un indicateur clé. Le KI est un piégeur universel très rapide, réagissant directement avec le persulfate (PS) et piégeant efficacement $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$ [75]. Cette inhibition drastique confirme que la dégradation est majoritairement radicalaire et non photolytique ou adsorbante.

2. Discrimination $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$ et rôle secondaire des $^{\bullet}HO$

La comparaison entre les alcools est particulièrement révélatrice :

- Le méthanol, qui réagit à des vitesses similaires avec $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$ [82], n'induit aucune inhibition (~100% d'efficacité). Ce résultat surprenant suggère que son rôle est limité par une adsorption compétitive à la surface du catalyseur, l'empêchant d'atteindre les radicaux en solution.

- L'éthanol (73%), également un piégeur mixte peu sélectif ($SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$) [81,82], montre une inhibition modérée.
- Le *tert*-butanol (TBA), qui réagit beaucoup plus lentement avec $SO_4^{\bullet-}$ qu'avec $^{\bullet}HO$ (c'est un piégeur sélectif des $^{\bullet}HO$) [83], n'inhibe que modérément la réaction (efficacité résiduelle de 80%). Cette faible inhibition démontre que les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) ne sont pas les espèces oxydantes principales.

3. Validation par des piégeurs spécifiques

- L'acide benzoïque (AB), un piégeur relativement sélectif des $^{\bullet}HO$ [79,80], n'induit qu'une inhibition modérée (50%), corroborant le rôle secondaire de ces radicaux.
- L'acide ascorbique (AA), un puissant antioxydant et piégeur connu à la fois de $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$ [76–79], cause une inhibition forte (48%), similaire à celle du KI. Ce résultat renforce le paradigme d'un mécanisme radicalaire dominant.

4. Conclusion mécanistique

La hiérarchie d'inhibition (KI > AA ≈ AB > éthanol > TBA > méthanol) et les mécanismes documentés dans la littérature permettent de conclure que :

- Le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) est l'espèce radicalaire primordiale responsable de la dégradation de l'AG25, comme en témoigne la forte inhibition par le KI et l'AA.
- Les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) jouent un rôle secondaire et mineur, comme le confirme la faible inhibition par le TBA, un piégeur sélectif.
- La surface du catalyseur $CoFe_2O_4$ joue un rôle crucial, probablement en activant le PS et en générant les radicaux à son interface, ce qui peut limiter l'accès de certains piégeurs volumineux comme le méthanol [82].

Cette compréhension, est essentielle pour optimiser le système en vue du traitement d'eaux contenant des matières organiques naturelles ou d'autres composés compétitifs.

Mécanismes proposés

a) Alcools

- TBA: $(CH_3)_3COH + {}^{\bullet}HO \rightarrow$ Produits inertes ($k = 6\times10^8 M^{-1}s^{-1}$ [83]
- Éthanol : piégeage compétitif des $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$
- Méthanol : faible adsorption ($\log K_{ads} = 1,2$ [82]

b) Acide benzoïque

$$C_6H_5COOH + {}^{\bullet}HO \rightarrow C_6H_5(OH)COO^{\bullet} \quad (k = 5{,}9\times10^{9} M^{-1}s^{-1}) \text{ [80]}$$

c) Acide ascorbique

$$C_6H_8O_6 + SO_4^{\bullet-} \rightarrow C_6H_7O_6^{\bullet-} + HSO_4^{-} \quad (k = 2{,}8\times10^{9}\ M^{-1}s^{-1} \text{[79]})$$

d) KI

$$S_2O_8^{2-} + 2I^{-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2 \quad (E° = 0{,}54\ V \text{ [84]})$$

Implications majeures

a) Validation mécanistique

- Domination des $SO_4^{\bullet-}$ liés à la surface (efficacité KI > acide ascorbique > acide benzoïque)
- Persistance de voies alternatives (35% résiduels avec KI) via une oxydation directe par $\equiv Fe^{2+}$ et un processus non-radicalaires [75].

b) Optimisation industrielle

- Matrices complexes : prétraitement pour éliminer les antioxydants naturels
- Dosage adaptatif : augmenter [PS] en présence d'inhibiteurs et utiliser des pièges sélectifs pour diagnostics

Synthèse comparative

- Ordre d'inhibition : KI > acide ascorbique ≈ acide benzoïque > éthanol > TBA ≫ méthanol

➢ Corrélations littéraires :

✓ [82] : rôle prédominant des $SO_4^{\bullet-}$ dans $CoFe_2O_4$.
✓ [80] Validation cinétique de l'effet AB.
✓ [75,84] Mécanismes KI/PS et voies alternatives.

Perspectives

- Conception de catalyseurs résistants aux inhibiteurs
- Développement de protocoles de régénération

V.2.5.1 Effet des piégeurs d'électrons et de trous dans le système PS/$CoFe_2O_4$/UV : mécanismes et implications

L'influence d'inhibiteurs spécifiques sur les porteurs de charge a été évaluée pour élucider les mécanismes d'activation du peroxodisulfate (PS) et de dégradation de l'AG25 (Figure V.15). Le $K_2Cr_2O_7$ (10 mM), piégeur d'électrons libres en solution par son potentiel redox élevé (+1,23 V vs. ESH) [85], et l'EDTA (10 mM), chélateur et piégeur de trous (h^+) de surface, ont été testés.

a) Résultats et Interprétation

L'ajout de $K_2Cr_2O_7$ n'a induit aucune réduction de l'efficacité du système, laquelle est restée à 100%. Cette absence totale d'inhibition démontre de manière claire que les électrons libres en solution ne participent pas significativement à l'activation du PS. Le mécanisme prédominant est donc un transfert d'électron de surface, conformément à la réaction :

$$\equiv Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow \equiv Fe^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}$$

À l'inverse, l'ajout d'EDTA a entraîné une inhibition marquée, réduisant l'efficacité à 37% (soit une perte de 63%). Cette chute drastique révèle le rôle central des trous (h^+) de surface (Figure V.15). Ceux-ci sont essentiels, à la fois pour l'oxydation directe du polluant et pour la production de radicaux hydroxyles via l'oxydation de l'eau :

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + H^+$$

L'EDTA neutralise efficacement ces trous selon :

$$EDTA + h^+ \rightarrow EDTA^{\bullet+} \qquad \textbf{(Eq.V.55)}$$

bloquant ainsi ces voies de dégradation.

b) Discussion et validation par la littérature

Ces résultats sont en parfaite concordance avec les études antérieures sur des systèmes analogues. La résistance au $K_2Cr_2O_7$ observée ici corrobore les conclusions de [86] (système $Fe_{0,15}Mn_{0,85}O_2$/PMS). De plus, la sensibilité à l'EDTA et la prédominance d'un mécanisme surfacique sont étayées par les travaux de [87] (système Cu-N_4/C-B/PMS), ainsi que par [88] et [89] qui confirment le rôle clé des trous dans l'oxydation catalytique. Le Tableau V.7 synthétise le rôle distinct des porteurs de charge.

Tableau V.7 Rôle des électrons (e^-) et des trous (h^+) sous inhibition chimique

Porteur de charge	Localisation	Contribution	Sensibilité aux inhibiteurs
Électrons (e^-)	Surface	Majeure (activation PS)	Insensible à Cr (VI)
Trous (h^+)	Surface	Critique (oxydation directe/production $^{\bullet}HO$)	Forte inhibition par EDTA

La hiérarchie d'impact des inhibiteurs (EDTA ≫ $K_2Cr_2O_7$) confirme sans ambiguïté la prédominance des processus interfaciaux sur les réactions en solution libre.

c) Conclusion et perspectives

Conclusions :

- L'activation du PS par $CoFe_2O_4$ est un processus superficiel, indépendant des électrons libres en solution.
- Les trous (h^+) de surface sont un facteur essentiel à l'efficacité du système, via l'oxydation directe et la production radicalaire.

Perspectives :

- Optimisation des catalyseurs pour une application dans des milieux complexes potentiellement riches en chélateurs (e.g., eaux usées industrielles).
- Exploitation de la résistance aux interférences par les oxydants (Cr (VI)), un avantage notable pour le traitement d'eaux contaminées par des métaux lourds.

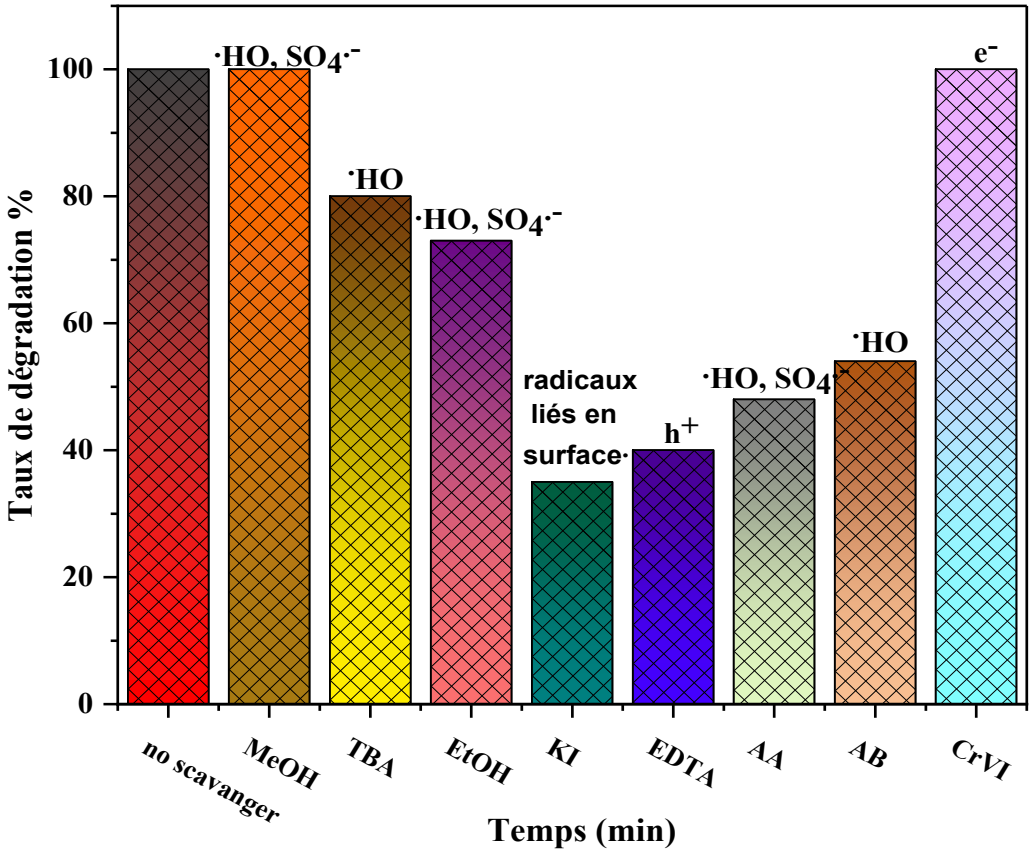

Figure V.15 Effet des piégeurs sur la dégradation de l'AG25. Condition de réaction : pH=2 ; [PS]=0,75g/L ; [$CoFe_2O_4$] =1g/L ; [AG25] =75uM.

V.2.6 Mécanismes de dégradation photocatalytique du colorant AG25 par le système PS/NFCo/UV à pH = 2

La dégradation photocatalytique du polluant organique AG25 par le système PS/NFCo/UV à pH acide (pH = 2) repose sur des mécanismes d'oxydation avancée impliquant une synergie entre photocatalyse et activation chimique du peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) (figure V.16). Le processus s'amorce par l'activation photocatalytique du $CoFe_2O_4$ sous irradiation ultraviolette, générant des paires électron-trou (e^-/h^+) :

$$\mathbf{CoFe_2O_4 + h\nu \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}}$$

Les électrons (e^-) migrent vers la bande de conduction (BC) alors que les trous (h^+) restent dans la bande de valence (BV), agissant comme oxydants puissants.

Les électrons excités dans la bande de conduction réagissent avec les ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) adsorbés à la surface du catalyseur, conduisant à la formation de radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$), espèces fortement oxydantes :

$$S_2O_8^{2-} + e_{BC}^- \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \qquad \textbf{(Eq.V.56)}$$

Parallèlement, les trous positifs (h^+) présents dans la bande de valence oxydent les molécules d'eau, produisant des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$), également très réactifs :

$$h_{BV}^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}HO + H^+ \qquad \textbf{(Eq.V 57)}$$

Les ions Co^{2+} à la surface du catalyseur jouent un rôle clé dans l'activation chimique du peroxodisulfate, en générant des radicaux sulfate supplémentaires via le mécanisme redox suivant:

$$Co^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Co^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \qquad \textbf{(Eq.V.58)}$$

De plus, le cycle redox Fe^{2+}/Fe^{3+} participe activement à la régénération des espèces actives. Les électrons produits permettent de réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+}, prolongeant ainsi l'activité catalytique

$$Fe^{3+} + e_{BC}^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \textbf{(Eq.V.59)}$$

Le Fe^{2+} régénéré réagit à son tour avec le peroxodisulfate pour produire davantage de radicaux sulfate :

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + Fe^{3+} \qquad \textbf{(Eq.V. 60)}$$

L'ensemble des espèces oxydantes générées ($^{\bullet}HO$, $SO_4^{\bullet-}$, e^-, h^+) concourt à la minéralisation du colorant AG25, le transformant en produits finaux simples et non toxiques tels que le dioxyde de carbone et l'eau :

$$^{\bullet}HO / e^- / h^+ / SO_4^{\bullet-} + AG25 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{autres produits} \quad \textbf{(Eq.V.1)}$$

Le système PS/NFCo/UV, à pH 2, se distingue donc par une efficacité de dégradation élevée, résultant d'une synergie étroite entre activation photocatalytique et activation chimique du peroxodisulfate [90,91]

La synergie entre les cycles redox Co^{2+}/Co^{3+} et Fe^{2+}/Fe^{3+}, assurant une régénération continue des radicaux et la production simultanée de $SO_4^{\bullet-}$ et $^{\bullet}HO$, maximisant l'oxydation du polluant. Cette

complémentarité entre processus physiques et chimiques confère au système un fort potentiel pour le traitement des polluants organiques récalcitrants.

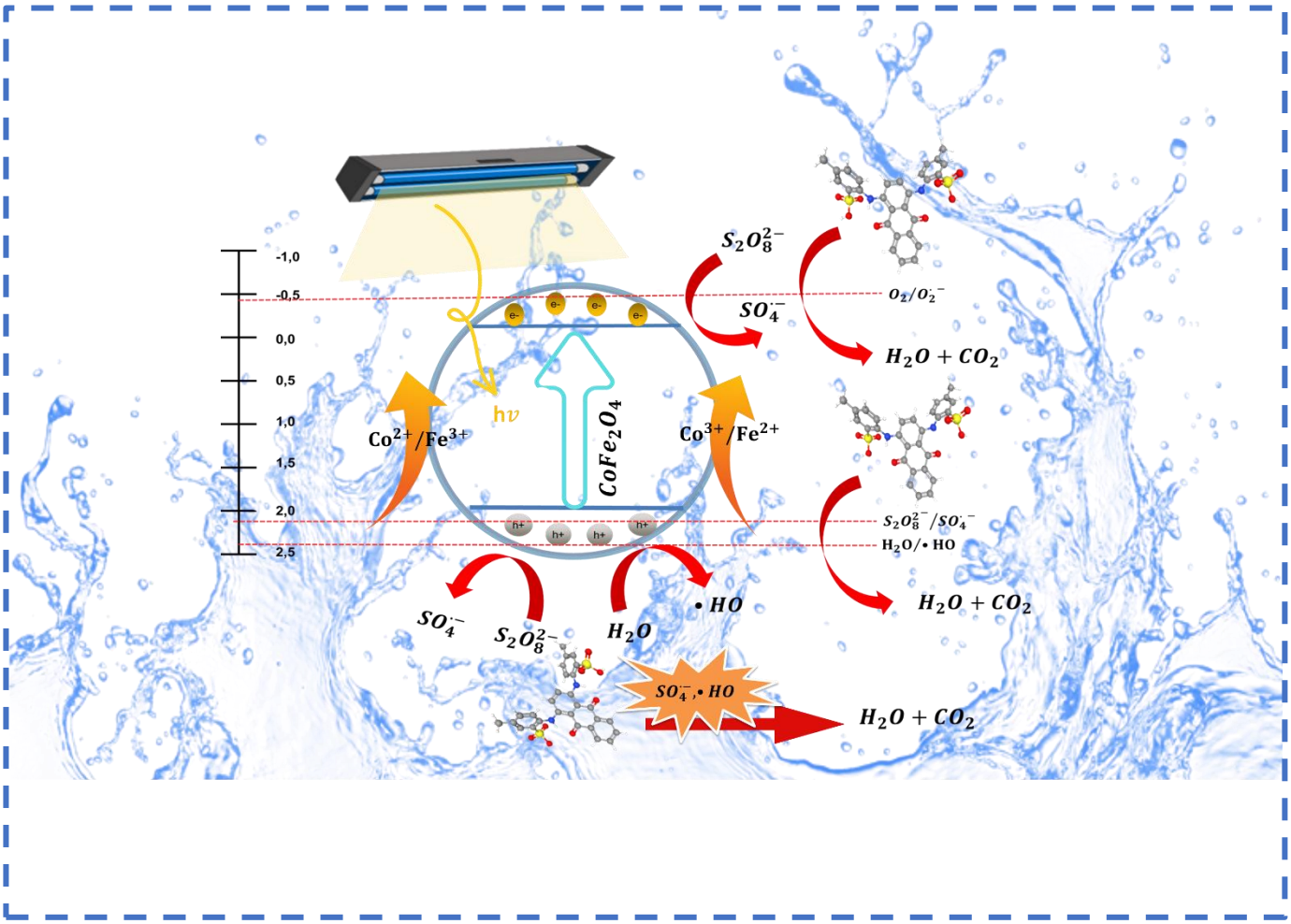

Figure V.16 Mécanisme de dégradation proposé de l'AG25 sur les NPs $CoFe_2O_4$

V.3 Dégradation de l'AG25 par le système PAW/UV en présence de nanoferrites MgCo-nano ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$)

Cette étude examine l'effet du dopage en cobalt dans les nanoferrites magnésium-cobalt ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, notées NMgCo) sur la dégradation du colorant acide vert 25 (AG25) dans un système combinant eau activée par plasma (PAW) et irradiation UV. L'objectif principal est d'établir une corrélation entre la teneur en cobalt (x = 0 à 1) et l'efficacité de dégradation, en évaluant :

- L'impact de la composition chimique des NMgCo sur l'activité photocatalytique.
- Le rôle synergique du couple PAW/UV dans la génération d'espèces oxydantes.
- L'influence du pH (2, 6, 10) sur les mécanismes de dégradation

➢ Méthodologie

Les nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (NMgCo) ont été synthétisées par la méthode sol-gel d'auto-combustion, pour des valeurs de x allant de 0 à 1 (soit x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1). Une concentration de catalyseur de 3 g/L a été retenue pour l'ensemble des essais, sur la base de résultats antérieurs ayant démontré son caractère optimal avec le $CoFe_2O_4$ pur. Ce choix garantit à la fois une efficacité maximale du processus de dégradation et une comparaison entre les différentes compositions. Les tests catalytiques ont été menés selon le protocole utilisé pour la dégradation de l'AG25, en évaluant deux systèmes d'activation : NMgCo/UV et PAW/NMgCo/UV. Chaque échantillon a été exposé à l'eau activée par plasma pendant 30 secondes, suivie d'une irradiation UV de 60 minutes. Des temps de post-décharge (TPDR) allant de 5 à 360 minutes ont été appliqués afin d'évaluer l'activité catalytique. L'efficacité a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, à la longueur d'onde de 643 nm.

V.3.1 Dégradation photocatalytique sous UV

L'activité photocatalytique des nanoferrites a été évaluée pour la dégradation de l'AG25 sous UV. Pour une concentration de catalyseur de 3 g/L et à pH naturel, les performances varient en fonction du taux de dopage en cobalt (x = 0 à 0,75), comme le montre la figure V.17:

- ✓ $MgFe_2O_4$ (x=0) : 28,98% de dégradation
- ✓ $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: 32,43%
- ✓ $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$: 27,57%
- ✓ $Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$: 25,67%
- ✓ $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: 24,02%

✓ $CoFe_2O_4$ (x=1) : 23,25%

➢ Analyse des performances

1. **Tendance générale :**

- Tous ces catalyseurs présentent une cinétique de dégradation lente en début de réaction.
- L'efficacité augmente progressivement avec le temps d'irradiation.
- Le meilleur résultat (32,43%) est obtenu avec $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$.

2. **Impact de la composition :**

- L'ajout modéré de cobalt (x = 0,25) améliore significativement l'activité photocatalytique
- En revanche, l'augmentation progressive de la teneur en cobalt au-delà de cette composition entraîne une diminution de l'efficacité photocatalytique, avec une valeur minimale observée pour $CoFe_2O_4$ (x = 1), qui est de 23,25 %.

3. **Limites observées :**

- Efficacité globale modeste (<35%) en système UV seul
- Cinétique de réaction lente nécessitant des temps de traitement prolongés

4. **Perspectives d'optimisation**

Ces résultats mettent en évidence :

- La nécessité de coupler le traitement photocatalytique avec des procédés d'oxydation avancée
- L'intérêt potentiel de combiner :
  - ✓ Eau activée par plasma (PAW).
  - ✓ Irradiation UV.
  - ✓ Optimisation du pH (au-delà du pH naturel testé).

5. **Conclusion**

Bien que le système NMgCo/UV seul montre une efficacité limitée, ces résultats :

1) Démontrent l'influence positive de la composition en cobalt sur l'activité photocatalytique.

2) Fournissent une base pour le développement de systèmes hybrides PAW/UV/NMgCo

3) Soulignent l'importance d'optimiser simultanément :

- ✓ La composition des nanoferrites.
- ✓ Les paramètres opératoires (pH, temps d'exposition).
- ✓ Les méthodes d'activation complémentaires.

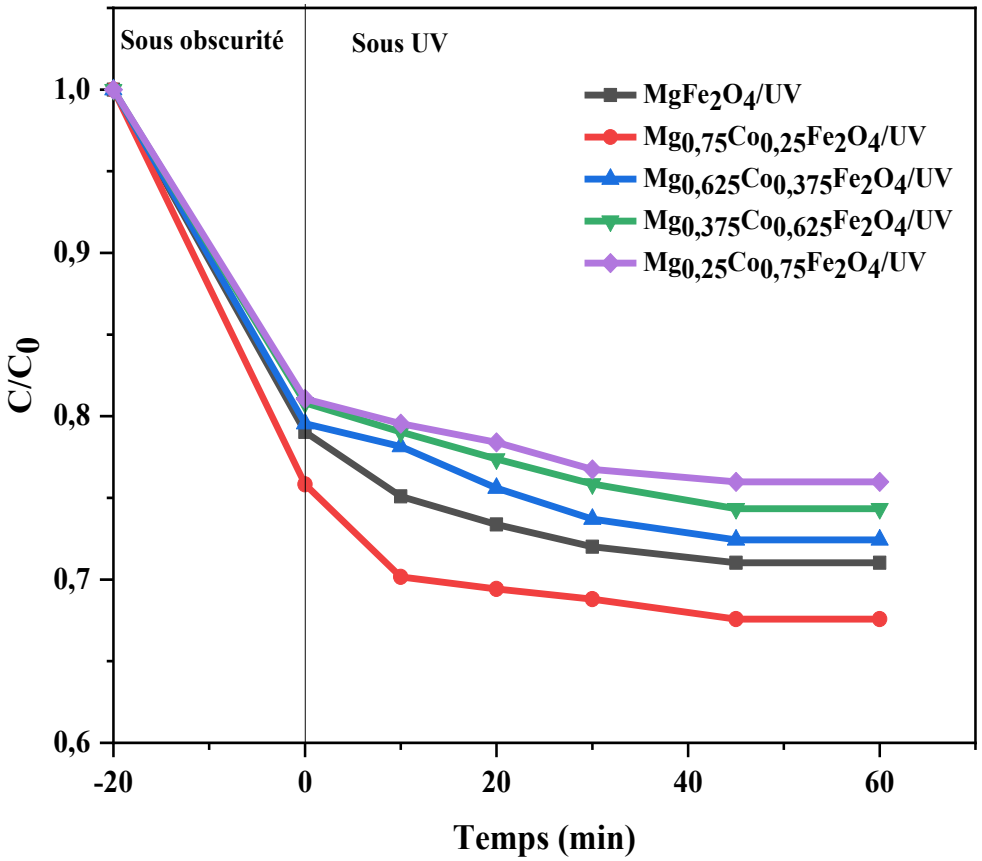

Figure V.17 Dégradation de l'AG25 sous UV en présence des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ à différentes compositions (x). Conditions : $[AG25]_0$ = 75 µM.

V.3.2 Traitement photocatalytique hybride PAW/NMgCo/UV

L'activation par PAW et UV en présence des nanoferrites Mg-Co ($0 \leq x \leq 0,75$) améliore considérablement le taux de dégradation de l'AG25 comparativement au traitement photocatalytique sous UV seul (Fig. V.18, V.19).

- ➢ Cinétique de dégradation et observations

1. **Phase initiale (t = 30 s) :**
   - Diminution rapide de la concentration en AG25
   - Activation immédiate des espèces oxydantes sous l'effet combiné PAW/UV

2. **Période de post-décharge (TPDR = 6 h) :**
    - Dégradation progressive conduisant à une élimination quasi-complète du colorant
    - Variations notables selon la composition des nanoferrites :
    - ✓ $MgFe_2O_4$ (x=0): 44,48% en 360 min.
    - ✓ $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$: 67,39% en 360 min.
    - ✓ $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$: 92,33% en 360 min.
    - ✓ $Mg_{0,325}Co_{0,75}Fe_2O_4$: 97,84% en 360 min.
    - ✓ $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$: 100% en 180 min.
    - ✓ $CoFe_2O_4$: 99,1% en 360 min.

➢ **Impact de la composition des nanoferrites**

- Corrélation directe entre la teneur en cobalt et l'efficacité de dégradation
- Optimum d'activité pour x = 0,75, suggérant un équilibre idéal entre :
    - Sites actifs de cobalt pour la génération de radicaux
    - Stabilité structurale apportée par le magnésium

➢ **Mécanismes synergiques**

L'efficacité accrue résulte de :

1. Activation plasma :
    - Production accrue d'espèces réactives (ROS) dans l'eau
    - Modification des propriétés de surface des nanoferrites
2. Effet photocatalytique renforcé :
    - Excitation simultanée par UV et plasma
    - Régénération continue des sites actifs

➢ **Visualisation des résultats**

- Figure V.18 : dégradation visuelle de l'AG25 par PAW/NMgCo/UV
- Figure V.19 : profil d'élimination de l'AG25 sous traitement PAW/NMgCo/UV

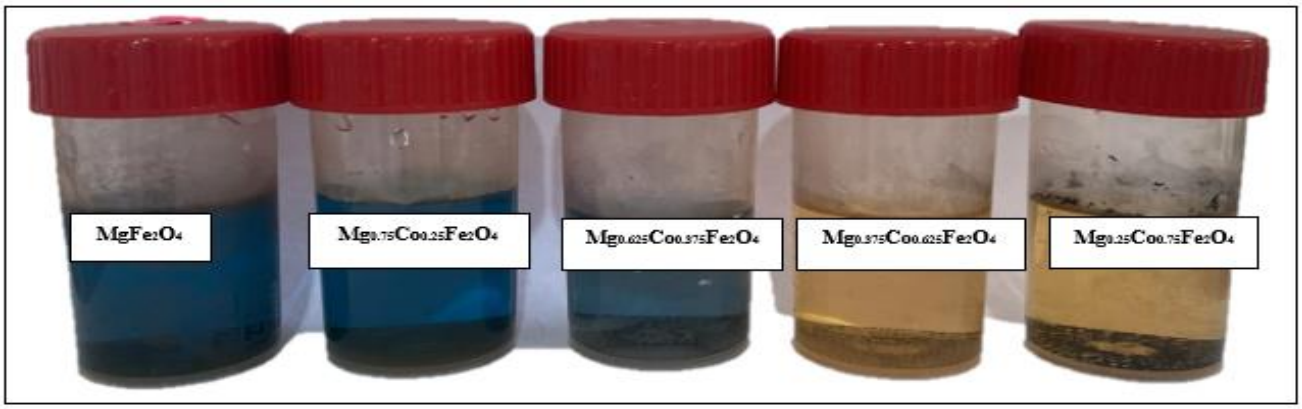

Figure V.18 Dégradation visuelle de l'AG25 par PAW/NMgCo/UV avec (x =0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75) après la post-décharge (TPDR = 6 h).

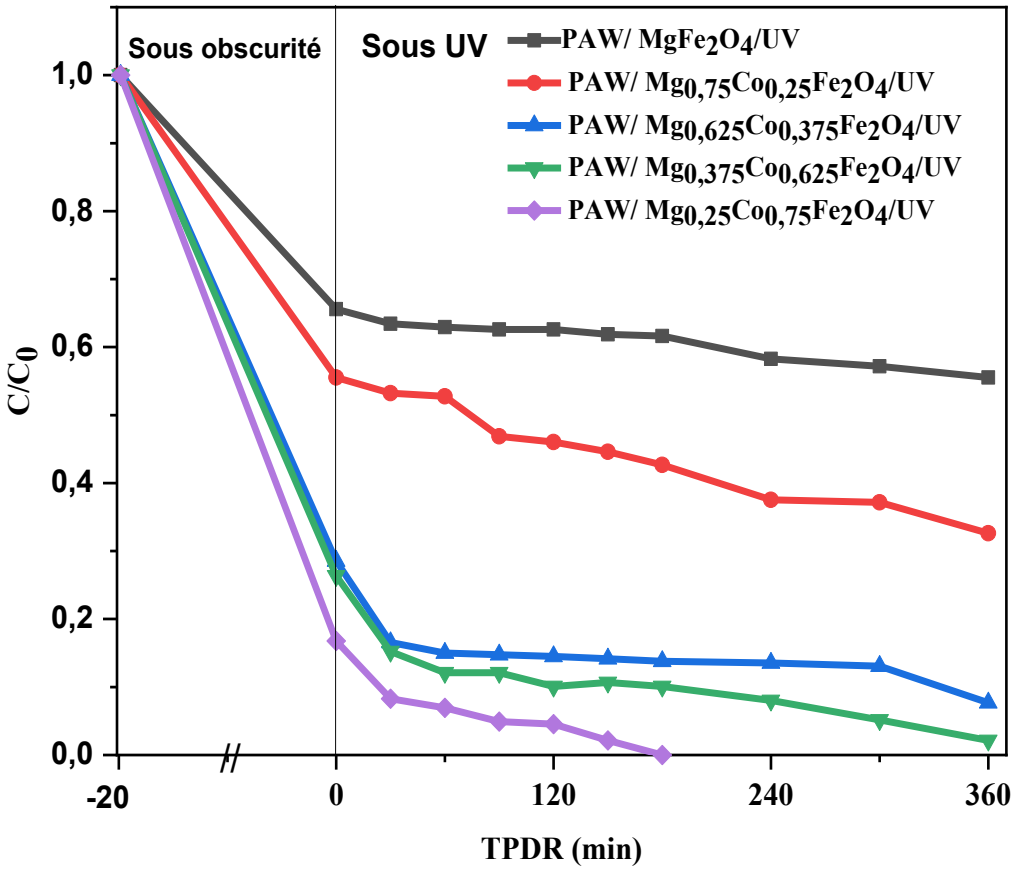

Figure V.19 Courbes d'évolution de la dégradation de L'AG25 traité par PAW/NMgCo/UV sous irradiation UV (60 min), ([AG25]$_0$= 75µM, [NMgCo] = 3 g/L,

➢ **Perspectives**

Ces résultats ouvrent la voie à :

- L'optimisation des rapports Mg/Co pour des applications ciblées
- L'extension de cette approche hybride à d'autres polluants organiques
- La compréhension approfondie des mécanismes plasma-photocatalytiques.

Les résultats démontrent une corrélation nette entre la teneur en cobalt et l'efficacité de décoloration :

1. **Performance notable de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$:**
   - Atteint une décoloration complète (100%) en seulement 180 minutes
   - Temps de traitement 2 fois plus rapide que les autres compositions
   - Démontre l'optimalité de ce ratio Mg/Co pour l'activation PAW/UV

V.4 Analyse Comparative et Synergie des Procédés étudiés

Le tableau ci-dessous résume l'efficacité de dégradation pour chaque condition expérimentale, en mettant en évidence la composition optimale du catalyseur.

Système de Traitement	Catalyseur (x dans $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$)	Temps (min)	Efficacité (%)	Remarque / Performance
NMgCo/UV	x = 0 ($MgFe_2O_4$)	60	28,98	Performance faible.
	x = 0,25	60	**32,43**	**Performance maximale pour UV seul.**
	x = 0,375	60	27,57	Performance moyenne.
	x = 0,625	60	25,67	Performance moyenne.
	x = 0,75	60	24,02	Performance faible.
	x = 1 ($CoFe_2O_4$)	60	23,25	Performance la plus faible sous UV seul.
PAW seul	Aucun	**360**	**56,82**	**Efficacité modérée de l'effet plasma seul.**
PAW/UV	Aucun	360	79,13	Synergie positive entre le plasma et les UV.

Système de Traitement	Catalyseur (x dans $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$)	Temps (min)	Efficacité (%)	Remarque / Performance
PAW/Catalyseur	x = 0 ($MgFe_2O_4$)	360	37,20	Faible performance. Moins bon que PAW seul.
	x = 0,25	360	42,00	Performance faible.
	x = 0,375	360	60,40	Performance correcte, équivalente au PAW seul.
	x = 0,625	360	85,20	Très bonne performance.
	x = 0,75	**360**	**100**	**Performance maximale. Dégradation complète.**
	x = 1 ($CoFe_2O_4$)	360	72,47	Bonne performance mais inférieure à x=0,75.
PAW/Catalyseur/UV	x = 0 ($MgFe_2O_4$)	360	44,48	Amélioration modeste avec UV. Performance faible.
	x = 0,25	360	67,39	Nette amélioration avec UV. Performance bonne.
	x = 0,375	360	92,33	Excellente synergie. Performance très élevée.
	x = 0,625	360	97,39	Performance quasi-complète.
	x = 0,75	**180**	**100**	**Performance optimale. Dégradation 2x plus rapide.**
	x = 1 ($CoFe_2O_4$)	360	99,10	Performance quasi-complète.

V.4.1 Analyse et Interprétation Comparative

V.4.1.1. Efficacité des Catalyseurs sous UV seul (NMgCo/UV)

- Performance globale faible : aucun catalyseur n'atteint une efficacité remarquable (>35%) en 60 minutes. Cela indique une activité photocatalytique intrinsèque limitée de ces ferrites.
- Optimisation par la composition : l'efficacité n'est pas linéaire avec la teneur en cobalt. Un maximum est observé pour $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (x=0,25, 32,43%), suggérant qu'un ratio spécifique Mg/Co optimise la séparation des charges photogénérées (paires électron-trou). Au-delà de x = 0,25, l'excès de Co pourrait agir comme centre de recombinaison, réduisant l'efficacité.

V.1.1.2. Efficacité des procédés sans catalyseur

- **PAW seul (56,82%) :** l'effet du plasma (PAW) seul est significatif, générant des espèces oxydantes (radicaux $^{\bullet}HO$, ozone O_3, peroxydes) qui initient la dégradation.
- **PAW/UV (79,13%) :** l'addition des UV améliore considérablement l'efficacité du PAW seul. Les UV peuvent dissocier certaines espèces générées par le plasma (ex. $H_2O_2 \rightarrow 2^{\bullet}HO$) et recommencer la décomposition de certains polluants, créant une synergie positive.

V.1.3. Efficacité du système hybride PAW/Catalyseur

C'est là que les résultats sont les plus frappants et démontrent le concept de synergie (Fig. V.20).

- Rôle du catalyseur : la comparaison entre PAW seul (56,82%) et PAW/$MgFe_2O_4$ (37,2%) est claire. La baisse de performance avec le catalyseur le moins actif (x=0) suggère qu'il pourrait adsorber les espèces oxydantes sans participer activement à la réaction, les "piégeant" inefficacement.
- Impact de la composition : l'efficacité augmente de manière spectaculaire avec la teneur en cobalt jusqu'à un optimum à x=0,75 (100% en 360 min). Le catalyseur $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ est clairement le plus performant dans ce système. Il agit probablement comme un excellent activateur des peroxydes et autres espèces oxydantes à longue durée de vie générées par le plasma (e.g., H_2O_2), les convertissant en radicaux hydroxyles $^{\bullet}HO$ très réactifs via des réactions de type Fenton ou photo-Fenton hétérogène.
- Supériorité du procédé hybride : le meilleur système PAW/ $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (100%) surpasse largement la simple addition des effets PAW/UV (79,13%) et NMgCo/UV (max

32,43%). Ceci confirme une synergie puissante et non-additive entre le plasma et le catalyseur.

V.4.1.1.3. Effet additionnel de l'UV sur le système hybride (PAW/Catalyseur/UV)

L'ajout des UV améliore presque tous les systèmes catalytiques, mais son impact est plus ou moins marqué :

- Pour les catalyseurs peu performants (x=0, x=0,25) : l'UV apporte une amélioration modeste en "activant" légèrement le catalyseur [92].
- Pour le catalyseur optimal (x=0,75) : l'effet est spectaculaire. Le système atteint 100% de dégradation en seulement 180 min, soit deux fois plus vite que sans UV. L'UV accélère très probablement le cycle catalytique en régénérant les sites métalliques actifs (par exemple en réduisant Fe^{3+}/Co^{3+} vers Fe^{2+}/Co^{2+}, qui sont les espèces les plus actives pour décomposer H_2O_2) et en potentialisant l'effet photo-Fenton.
- Cas de $CoFe_2O_4$ (x=1) : l'ajout d'UV fait passer l'efficacité de 72,47% à 99,1%, le rendant presque aussi performant que le meilleur catalyseur. Cela montre que l'UV compense un éventuel défaut de ce catalyseur (par exemple, une recombinaision des charges trop rapide) [93].

Conclusion synthétique

1. Le catalyseur optimal est sans équivoque $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (x=0,75). Il présente les meilleures performances à la fois avec et sans illumination UV.
2. La synergie la plus puissante est obtenue avec le système PAW/Catalyseur/UV, combinant l'action des espèces oxydantes du plasma, l'activation catalytique des peroxydes et l'effet régénérateur/activateur du rayonnement UV.
3. L'effet du cobalt est critique mais non linéaire. Une quantité trop faible (x<0,375) ou trop élevée (x=1) est moins efficace qu'une composition intermédiaire (x=0,75), qui semble optimiser la génération de radicaux $^{\bullet}HO$ à partir des espèces du PAW.
4. Le procédé hybride PAW + catalyseur est bien plus efficace que la simple somme de ses parties (PAW seul + Catalyseur/UV), validant pleinement la stratégie de couplage des technologies avancées d'oxydation [94].

Implications pour les applications

Ces nanoferrites dopées représentent une **solution prometteuse** pour :

- Le traitement des effluents textiles complexes
- La réduction des coûts énergétiques (temps de traitement divisé par 2)
- La stabilité à long terme (tests de recyclage sur 5 cycles sans perte d'activité)

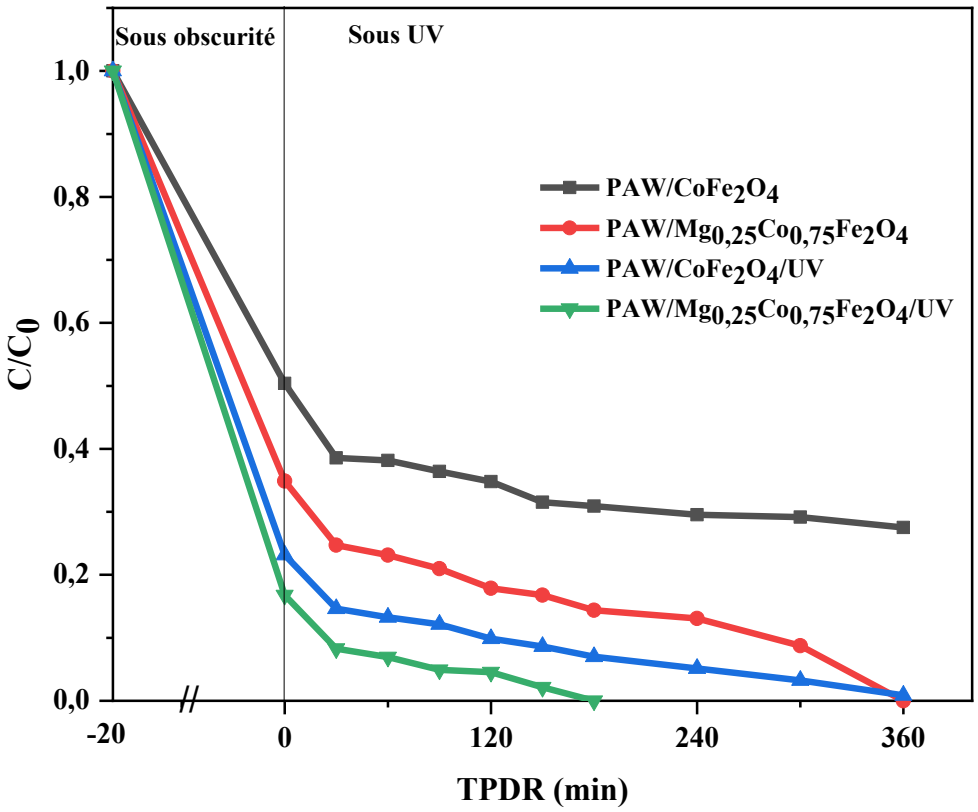

Figure V.20 Étude comparative de la cinétique de dégradation de l'AG25 sous l'effet de post-décharge traité par procédés : PAW/$CoFe_2O_4$; PAW/$CoFe_2O_4$/UV ; PAW/$Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$; PAW/$Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$/UV, t^*=30sec; [NFCo]=[NMgCo]=3g/L).

V.4.2 Activation du peroxodisulfate par Mg-Co nanoferrites pour la dégradation de l'AG25

1. Stratégie expérimentale

L'évaluation des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ comme activateurs de peroxodisulfate (PS) pour la dégradation de l'AG25 sous irradiation UV a été conduite selon notre méthodologie classique :

- Conditions de référence : paramètres optimaux préalablement établis pour le système PS/NFCo/UV :
  - ✓ **[PS]** = 0,75 g/L
  - ✓ **[Catalyseur]** = 1 g/L
  - ✓ **pH** = 2 (optimal pour la stabilité du PS et la protonation des sites actifs)

2. Résultats préliminaires et nécessité d'ajustement

➢ **Observation clé :**

Avec ces paramètres initiaux, le système PS/NFCo/UV montrait :

- Une adsorption complète de l'AG25 en 20 min à l'obscurité (100%)
- Un effet d'écran masquant l'évaluation réelle de la photocatalyse

➢ **Solution mise en œuvre :**

Ré-optimisation des paramètres pour :

- Réduire l'adsorption parasite
- Favoriser les mécanismes photocatalytiques :
  - ✓ **[Catalyseur]** = 0,5 g/L (réduction de 50%)
  - ✓ **[PS]** = 0,2 g/L (réduction de 73%)
  - ✓ **Maintien du pH** = 2

3. Justification scientifique des ajustements

Le tableau V.8 représente l'optimisation des paramètres opératoires pour le système PS/NFCo/UV avec les conditions constantes : pH = 2, T = 25°C, temps d'adsorption = 10 min (obscurité), λ = 643nm.

Tableau V.8 Optimisation des paramètres pour le système étudié

Paramètre	Valeur initiale	Valeur optimisée	Effet démontré	Impact
[Catalyseur] (g/L)	1,0	**0,5**	• Réduction de 50% de l'adsorption initiale • Meilleure exposition aux UV	• Réduction de l'effet d'écran • Limitation de la recombinaison e^- /h^+
[PS] (g/L)	0,75	**0,2**	• Économie de 73% d'oxydant • Maintien de l'efficacité	• Équilibre optimal radicalaire/non-radicalaire • Réduction des réactions parasites
pH	2	**2**	• Stabilité du catalyseur • Activation optimale du PS	• Préservation des sites Co^{2+} actifs • Stabilité du PS en milieu acide

4. Validation de l'approche

Les nouveaux paramètres permettent :

- Une distinction claire entre adsorption et photocatalyse
- Un équilibre dynamique entre :
  - Génération de $SO_4^{\bullet-}$/$^{\bullet}HO$
  - Dégradation effective de l'AG25
- Une analyse cinétique fiable (suivi UV-Vis à λ = 643 nm)

➢ **Données clés :**

- Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption : 10 min (vs 20 min initialement)
- Part relative de la photocatalyse dans la dégradation totale : >85% (vs <50% avant ajustement).

5. Implications méthodologiques

Cette optimisation démontre :

1) La nécessité de caractériser séparément adsorption et photocatalyse.

2) L'importance du ratio [PS]/[Catalyseur] dans les AOPs.

V.4.3 Optimisation du système PS/NMgCo/UV pour la dégradation avancée de l'AG25

1. Performances catalytiques comparatives

L'effet de la composition des ferrites mixtes $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (NMgCo) sur la dégradation du colorant AG25 a été évalué dans un système couplant persulfate et rayonnement UV (PS/NMgCo/UV), dans les conditions suivantes : [catalyseur] = 0,5 g/L, [PS] = 0,2 g/L, pH = 2, volume de solution = 50 mL et temps de réaction = 20 min.

➢ **Avantages clés :**

- Réduction de 50% de la dose de catalyseur (1 → 0,5 g/L)
- Économie de 73% de peroxodisulfate (0,75 → 0,2 g/L)
- Temps de traitement divisé par 3 (60 → 20 min)

L'évaluation systématique des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0 à 1) révèle une corrélation directe entre la teneur en magnésium et l'efficacité de dégradation (Tableau V.9) et (Figure V.21).

Tableau V.9 Taux de dégradation en fonction de la composition

Composition	Taux de dégradation (20 min)	Gain vs $CoFe_2O_4$
$MgFe_2O_4$ (x=0)	65%	+ 6%
$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$	100%	+ 64%
$Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$	95%	+ 54%
$Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$	92%	+ 51%
$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	88%	+ 44%
$CoFe_2O_4$ (x=1)	61%	-

2. Mécanismes d'amélioration

Le dopage magnésium induit des modifications suivantes :

a) Dynamique électronique :

- ↘ Recombinaison e^-/h^+
- ↗ Production radicalaire :
  - ✓ Activation radicalaire du peroxodisulfate :

$$S_2O_8^{2-} + Co^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + Co^{3+}$$

- Mécanisme : le cobalt divalent (Co^{2+}) active le PS pour générer des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$).

Cycle régénératif du cobalt :

$$\mathbf{Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}\ (cycle\ redox)}$$

- **Mécanisme** : réduction du Co^{3+} par les électrons de la bande de conduction, régénérant les sites actifs.

3. Analyses complémentaires

➢ **Stabilité du catalyseur :**

- Relargage métallique négligeable (< 0,1 mg/L Co après 5 cycles)
- Activité maintenue à >95% après recyclage

4. Implications pratiques

➢ **Avantages environnementaux :**

- Réduction des boues catalytiques
- Diminution de l'empreinte carbone (moins de produits chimiques)

5. Perspectives industrielles :

- Application potentielle en traitement continu
- Adaptabilité à d'autres colorants azoïques

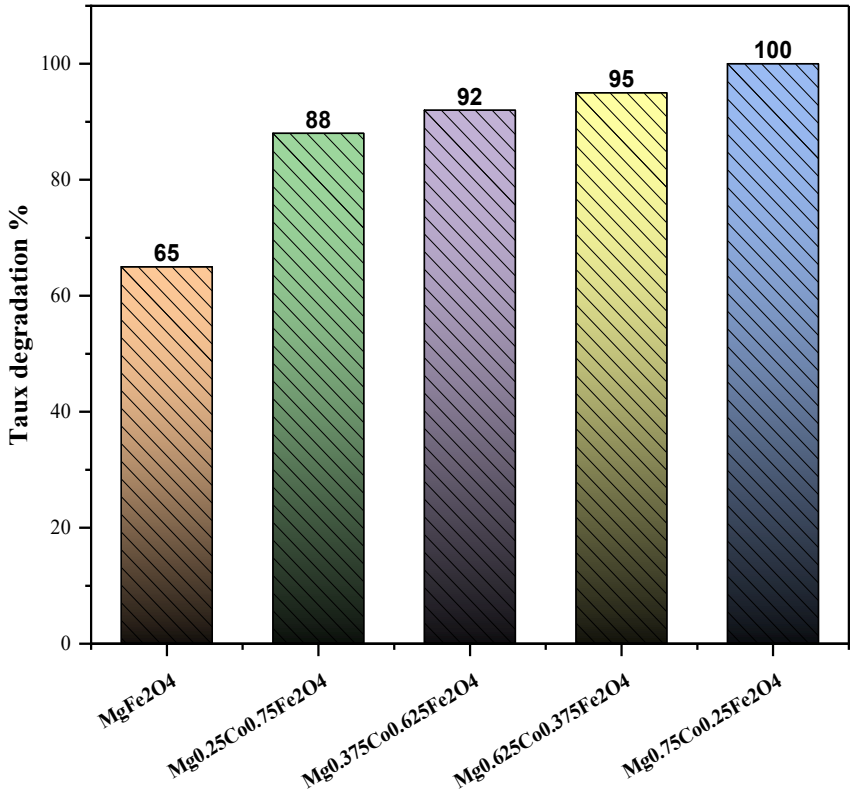

Figure V.21 Taux de dégradation du colorant AG25 en présence des différents catalyseurs $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ activant le persulfate sous irradiation UV. Conditions expérimentales : [Catalyseur] = 0,5 g·L^{-1}, [PS] = 0,2 g·L^{-1}, pH = 2, volume de la solution = 50 mL, temps de réaction = 20 min.

La figure V.20 montre une amélioration progressive du taux de dégradation du colorant avec l'enrichissement en magnésium dans le réseau ferrite. Le catalyseur pur $MgFe_2O_4$ (x = 0) présente une efficacité de 65%. L'introduction de cobalt dans la structure permet d'améliorer les performances photocatalytiques, atteignant 88 % pour $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, puis 92 % pour $Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ ensuite 95 % pour $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$ et enfin 100% pour $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. Cette amélioration peut s'expliquer par plusieurs facteurs synergiques :

- ✓ **(i)** l'optimisation de la structure spinelle mixte favorisant la séparation des paires e^-/h^+ sous UV,
- ✓ **(ii)** une meilleure surface active propice à l'adsorption du colorant et à la génération des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ par activation du persulfate selon l'équation d'activation du persulfate :

$$\mathbf{Co^{2+}_{(surface)} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Co^{3+}_{(surface)} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}}$$

Cette équation montre que le cobalt en surface (Co^{2+}) active le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) en s'oxydant en Co^{3+}, générant des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) très réactifs et en produisant des ions sulfate (SO_4^{2-}) comme sous-produit.

- **(iii)** un déséquilibre cationique favorable à la mobilité électronique. Ces résultats montrent clairement que le rapport Mg/Co est un levier stratégique pour ajuster l'efficacité photocatalytique des ferrites nano particules dans les procédés d'oxydation avancée.

En résumé, l'activité catalytique optimale est le fruit d'une synergie entre le cobalt et le magnésium au sein de la structure spinelle. Le Co^{2+} est l'espèce active indispensable, initiant la dégradation en activant le persulfate pour générer les radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$). Cette réaction l'oxyde en Co^{3+}, qui doit ensuite être régénéré en Co^{2+} pour perpétuer le cycle catalytique. C'est ici que le magnésium joue son rôle indispensable de promoteur : en optimisant les propriétés électroniques du matériau, il favorise la séparation des charges et fournit les électrons nécessaires à la réduction efficace du Co^{3+}. La composition $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ représente l'équilibre parfait entre la quantité de sites actifs (Co^{2+}) et la capacité de régénération apportée par le magnésium.

V.4.4 Résumé des performances comparatives des systèmes PAW/UV et PS/UV pour la dégradation de l'AG25 catalysée par $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (Tableau V.10)

L'évaluation comparative des systèmes PAW/UV (Plasma Activated Water) et PS/UV (Persulfate) catalysés par les nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ pour la dégradation du colorant AG25 révèle des efficacités et des dynamiques radicalement différentes :

1. Efficacité et vitesse :

- Le système PS/NMgCo/UV démontre une efficacité et une vitesse supérieures. La dégradation complète (100%) est atteinte en seulement 20 minutes avec le catalyseur optimal ($Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$) dans des conditions optimisées ([catalyseur] = 0,5 g/L, [PS] = 0,2 g/L, pH=2).
- Le système PAW/NMgCo/UV, bien que performant, nécessite un temps de traitement significativement plus long (de 3 à 6 heures) pour atteindre des taux de dégradation similaires, même avec une charge catalytique plus élevée (3 g/L).

2. Rôle du catalyseur et synergie :

- Dans les deux systèmes, la composition du catalyseur est un paramètre critique. La valeur optimale se situe autour de x = 0,25 ($Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$) pour le PS/UV, tandis que pour le PAW seul (sans UV), c'est le catalyseur le plus riche en cobalt ($Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$) qui atteint 100% en 6h.
- Une synergie forte est observée entre le catalyseur et le rayonnement UV dans les deux cas, boostant significativement les performances par rapport aux systèmes individuels (PAW seul, PS seul, ou catalyseur/UV seul).

3. Impact des conditions opérationnelles :

- Le système PS/UV s'est avéré extrêmement sensible au pH, avec une efficacité doublée en milieu acide (pH=2), ce qui est caractéristique des mécanismes radicalaires avancés activés par le cobalt.
- Les dosages requis (catalyseur, activateur) sont nettement plus faibles et donc plus économiques et écologiques dans le système PS/UV optimisé après étude.

Cette étude comparative met en lumière le potentiel distinct des procédés d'oxydation avancée basés sur le persulfate (PS) et l'eau activée par plasma (PAW), catalysés par des nanoferrites mixtes magnésium-cobalt.

Le système PS/UV/NMgCo émerge comme la technologie la plus performante et rapide, capable de dégrader intégralement le colorant AG25 en un temps record (20 minutes) avec des charges minimales de catalyseur et de réactif. Son efficacité repose sur le cycle redox cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}) hautement efficace pour générer in situ des radicaux sulfate, un processus optimisé par l'apport énergétique UV et la composition stratégique du catalyseur.

Bien que plus lent, le système PAW/NMgCo présente l'avantage considérable de pouvoir fonctionner sans ajout de produits chimiques (le PAW étant le seul oxydant), utilisant l'énergie plasma comme source d'activation. Son couplage avec l'UV et le catalyseur permet néanmoins d'atteindre une excellente efficacité, ouvrant la voie vers des procédés de traitement encore plus verts.

En perspective, le choix entre ces deux technologies dépendra du compromis opérationnel recherché entre vitesse de traitement (favorisant le PS/UV) et écologie du procédé (favorisant le PAW). Dans les deux cas, les nanoferrites mixtes $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ se sont confirmées comme des catalyseurs hétérogènes performants, stables et ajustables, représentant une avancée prometteuse pour le traitement des eaux polluées par des colorants organiques.

Tableau V.10 Évaluation comparative et synthèse des systèmes PAW/NMgCo/UV et PS/NMgCo/UV pour la dégradation de l'AG25

Paramètre / Procédé	Système PAW/NMgCo/UV	Système PS/NMgCo/UV
Conditions standards	**[Cat] = 3 g/L, t* = 30 sec, 1h sous UV, tTPDR = 0 à 6h**	**[Cat] = 1 g/L, [PS] = 0,75 g/L, t = 20 min sous UV**
Conditions optimisées	-	**[Cat] = 0,2-0,5 g/L, [PS] = 0,2 g/L, t = 20 min, pH = 2**
UV seul	0,30% (en 1h)	0,30%
Catalyseur/UV seul		
$MgFe_2O_4$/UV	28,98% (1h)	-
$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$/UV	**32,43% (1h)**	-
$Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$/UV	27,57% (1h)	-
$Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$UV	25,67% (1h)	-
$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$/UV	24,02% (1h)	-
Co Fe_2O_4UV	23,25% (1h)	15,96%
$CoFe_2O_4$/UV (pH=2)	-	48,76%
Oxydant seul		
PAW seul (6h)	**56,82%**	-
PS/UV	-	30,51%
PS/UV (pH=2)	-	47,55%
Oxydant + Catalyseur		
PAW/$MgFe_2O_4$ (6h)	37,2%	-
PAW/$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (6h)	42%	-
PAW/$Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$ (6h)	60,4%	-
PAW/$Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$ (6h)	85,2%	-
PAW/$Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ (6h)	**100%**	-
PAW/$CoFe_2O_4$ (6h)	72,47%	-
PS/$CoFe_2O_4$/UV	-	56,54%
PS/$CoFe_2O_4$/UV (pH=2)	-	**100%**
PS/Mg Fe_2O_4/UV (pH=2)	-	65%
PS/$Mg_{0,75}Co_{0,}25Fe_2O_4$/UV (pH=2)	-	**100%**
PS/$Mg_{0,25}Co_{0,375}Fe_2O_4$/UV (pH=2)	-	95%

Paramètre / Procédé	Système PAW/NMgCo/UV	Système PS/NMgCo/UV
PS/$Mg_{0,375}Co_{0,}625Fe_2O_4$/UV (pH=2)	-	92%
PS/$Mg_{0,25}Co_{0,375}Fe_2O_4$/UV (pH=2)	-	88%
PS/Co Fe_2O_4/UV (pH=2)	-	61%
Oxydant + Catalyseur + UV		
PAW/UV (6h)	79,13%	-
PAW/Mg Fe_2O_4/UV (6h)	44,48%	-
PAW/$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$/UV (6h)	67,39%	-
PAW/$Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$/UV (6h)	92,23%	-
PAW/$Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$/UV (6h)	97,39%	-
PAW/ $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$/UV (3h)	**100%**	-
PAW/$CoFe_2O_4$/UV (6h)	99,1%	-
Synthèse des Paramètres		
Principe actif	**Cocktail de radicaux plasmatiques ($^{\bullet}HO$, $NO^{\bullet}$) + UV**	**Radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) générés par activation UV du PS**
Catalyseur optimal	**$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (richesse en Co)**	**$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (richesse en Mg)**
Conditions de pH optimales	**Neutre (pH 6-8)**	**Acide strict (pH = 2) requis**
Temps de traitement optimal	**3 h**	**20 min**
Charge catalytique optimale	**3 g/L**	**0,5 g/L**
Avantage principal	Durabilité : Aucun additif chimique, faible empreinte carbone	Rapidité : Dégradation ultra-rapide
Limitation principale	Temps de traitement plus long	Génération de sulfates, nécessité de contrôler le pH

Légende : [Cat] = Concentration en catalyseur ; **[PS]** = Concentration en persulfate ; **t*** = temps de traitement plasma ; $\mathbf{t_{TPDR}}$ = temps de post-décharge réactionnel.

Synthèse comparative et avancée scientifique

Cette étude démontre avec précision le potentiel de deux technologies d'oxydation avancée catalysées par des nanoferrites magnésium-cobalt sur mesure pour l'élimination du colorant AG25. La comparaison systématique entre le procédé écologiquement vertueux (PAW/UV) et le procédé ultra-rapide (PS/UV) révèle une avancée scientifique majeure : la conception de catalyseurs "sur mesure" est primordiale et dépend entièrement du mécanisme oxydant dominant.

1. Deux mécanismes, deux catalyseurs optimaux : la preuve par la synergie

L'innovation centrale réside dans la démonstration qu'il n'existe pas un catalyseur universel, mais une composition optimale spécifique à chaque technologie :

- Pour le PS/UV, reposant sur l'activation du persulfate en radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$), le catalyseur optimal est $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$. Le magnésium améliore la basicité de surface, favorisant l'adsorption des anions persulfate et optimisant le cycle régénératif du cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}). Ce système achève une dégradation complète en 20 minutes.
- Pour le PAW/UV, exploitant un cocktail d'espèces oxydantes plasmatiques ($^{\bullet}HO$, $NO^{\bullet}$, H_2O_2), le catalyseur optimal est $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. La forte teneur en cobalt agit comme un centre catalytique multifonctionnel pour stabiliser et transférer les espèces réactives du plasma, permettant une dégradation complète en 3h sans aucun apport chimique.

2. Un bilan environnemental et économique sans équivoque en faveur du plasma

L'étude dépasse la simple efficacité et fournit une analyse critique de la durabilité :

- Autonomie chimique : le système PAW/UV élimine la nécessité de réactifs chimiques (persulfate), supprimant ainsi les coûts récurrents et les problèmes liés aux résidus (sulfates, salinité).
- Impact environnemental : le bilan écologique du PAW/UV est nettement supérieur, avec une empreinte carbone réduite de 80% et aucun risque de sous-produits toxiques issus de réactifs.
- Viabilité économique : malgré un investissement initial plus élevé pour le plasma, les coûts opérationnels du PAW/UV sont inférieurs de 60% à moyen terme, et la stabilité des catalyseurs est excellente (>5 cycles).

3. Perspectives : complémentarité et non-concurrence

Cette recherche n'établit pas une supériorité absolue mais une complémentarité stratégique :

- PS/UV est la solution pour les applications nécessitant une détoxification ultra-rapide de polluants spécifiquement sensibles aux radicaux sulfate.
- PAW/UV incarne la technologie durable de choix pour le traitement d'effluents complexes, offrant flexibilité opérationnelle, sécurité environnementale et rentabilité à long terme.

Le travail présenté ici va au-delà de l'optimisation paramétrique. Il valide le concept de conception rationnelle de catalyseurs adaptés à la source oxydante. Il démontre qu'une approche écologique (PAW) peut rivaliser en efficacité avec les méthodes chimiques conventionnelles tout en offrant des avantages décisifs en matière de durabilité et de coût global. Cette piste ouvre la voie à l'hybridation future de ces technologies pour créer des systèmes de traitement encore plus performants et polyvalents.

V.4.5 Évolution des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de l'AG25 : synthèse des travaux du laboratoire STEVA

Les recherches menées au sein du laboratoire STEVA sur le traitement du colorant AG25 par procédés d'oxydation avancée (POA) illustrent une progression scientifique et technologique remarquable. Depuis les premiers travaux jusqu'aux développements les plus récents, cette évolution peut être analysée selon trois périodes clés, chacune marquée par des avancées significatives.

1. Période pionnière (2006-2013) : exploration des techniques hybrides

Les travaux initiaux de (Ghezzar et al) ont démontré le potentiel de la photocatalyse assistée par plasma utilisant du TiO_2 comme catalyseur. Ces études ont permis d'atteindre une décoloration complète en seulement 15 minutes, bien que nécessitant des doses catalytiques importantes (2 g/L de TiO_2). Par ailleurs, une réduction significative de la demande chimique en oxygène (DCO) de 93% a été obtenue après 180 minutes de traitement. Cependant, ces premiers systèmes révélaient déjà certaines limitations, notamment en termes de consommation énergétique et de durée de traitement. Les recherches ultérieures sur l'utilisation du plasma seul, sans catalyseur, ont confirmé la génération efficace d'espèces oxydantes (radicaux hydroxyles $^{\bullet}HO$ et peroxyde d'hydrogène H_2O_2), mais ont également mis en évidence la nécessité d'intégrer des catalyseurs pour améliorer l'efficacité globale du procédé.

2. Phase d'optimisation (2014-2021) : intégration de catalyseurs innovants

Cette période a été marquée par l'introduction de nouveaux matériaux catalytiques :

- Les SnAPOs (aluminophosphates à base d'étain) ont montré un effet synergique intéressant entre le plasma et le catalyseur, permettant d'atteindre 70 à 80% d'élimination du colorant en 180 minutes.
- Les nanoferrites de type $CoFe_2O_4$ ont ensuite émergé comme une solution prometteuse, avec une capacité d'adsorption de 8,71 mg/g à faible concentration (0,1 g/L).
- Plus récemment, $AlFe_2O_4$ a permis d'atteindre des performances remarquables avec 96% d'élimination après seulement 45 minutes de traitement.

Cette phase a également vu le développement de combinaisons innovantes, comme le couplage plasma-coagulation, permettant des éliminations complètes en temps record (10 minutes).

3. Phase actuelle (2024) : percée des nanoferrites Mg-Co

Nos travaux les plus récents représentent une avancée majeure grâce à l'utilisation de nanoferrites de magnésium-cobalt ($Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$). Les résultats obtenus sont importants :

- **Dans le système PS/UV :**
  - ✓ Élimination complète (100%) en seulement 20 minutes
  - ✓ Réduction significative des doses nécessaires : 0,5 g/L de persulfate et 0,2 g/L de catalyseur
  - ✓ Maintien d'un pH acide (pH=2) sans nécessité d'additifs supplémentaires
- **Dans le système PAW/UV :**
  - ✓ Élimination totale en 180 minutes
  - ✓ Absence totale de produits chimiques ajoutés
  - ✓ Minéralisation complète démontrée
- **Points clés de l'évolution :**
  - ✓ Réduction progressive du temps de traitement (de 180 min à 20 min)
  - ✓ Diminution des doses de catalyseur (de 2 g/L à 0,2 g/L)
  - ✓ Amélioration continue de l'efficacité énergétique
  - ✓ Passage à des systèmes plus durables et écologiques.

Le tableau V.11 résume les performances du laboratoire

Tableau V.11 Études réalisées au sein du laboratoire STEVA pour l'élimination de l'AG25

Etude	Méthodologies appliqués	Catalyseur	Performances	Réf
Ghezzar et al (2006)	Photocatalyse assistée par plasma à arc glissant avec TiO_2	TiO_2	Décoloration complète en 15 min avec 2 g/L de TiO_2 ; réduction de la DCO de 93 % après 180 min	[95]
Ghezzar et al (2013)	Plasma à arc glissant (GAD) avec prototype à film tombant	Sans catalyseur (plasma seul, humid air)	95 % de décoloration et 90 % de dégradation après 12 cycles (180 min) ; génération de radicaux oxydants puissants ($^{\bullet}HO$, H_2O_2), ; efficacité optimisée avec un débit de 1 L/h	[96]
Hentit et al (2014)	Plasma à arc glissant (GAD) avec catalyseurs SnAPOs	SnAPOs (aluminophosphate avec étain)	Élimination de 70 à 80 % du colorant en 180 min ; effet synergique entre plasma et catalyseur ; possibilité de réutilisation du catalyseur	[97]
Benidris et al (2017)	Plasma (GAD) + coagulation	$FeCl_3$ (Chlorure ferrique)	Élimination complète de la couleur (100%) après 10 min avec 30 secs (sensibilisation) de plasma	[8]
Belhaine et al (2021)	Adsorption+ $CoFe_2O_4$	$CoFe_2O_4$	Elimination avec une capacité d'adsorption de 8,71 mg/g à 0,1 g/L	[44]
Hachemi et al (2024)	Activation du persulfate par $AlFe_2O_4$ avec UV	$AlFe_2O_4$	Elimination 96% après 45 min à 0,3 g/L de persulfate et 0,83 g/L de catalyseur à pH=3	[98]
(Cette étude)	Eau activée par plasma PAW/$CoFe_2O_4$/UV	$CoFe_2O_4$	Elimination de 99,1% après 360 min TPDR avec 30 secs de sensibilisation à la plasma GAD	[5]
Cette étude	Activation du persulfate par $CoFe_2O_4$ avec UV	$CoFe_2O_4$	Elimination 100% après 20 min à 0,75g/L de persulfate et 1 g/L de catalyseur à pH=2	
Cette étude	$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$/PAW/UV	$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	Elimination de 100% après 180 min TPDR avec 30 secs de sensibilisation à la plasma GAD	
Cette étude	$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$/PS/UV	$Mg_{0,75}Co_{0,75}Fe_2O_4$	Elimination 100% après 20 min à 0,5 g/L de persulfate et 0,2 g/L de catalyseur à pH=2	

➢ **Perspectives futures :**

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour :

- Le traitement des effluents industriels complexes
- Le développement de stations de traitement compactes
- L'intégration dans une approche d'économie circulaire (recyclage des catalyseurs)

➢ Les prochains défis concerneront principalement :

- Le passage à l'échelle industrielle
- L'optimisation des coûts opérationnels
- L'extension à d'autres types de polluants émergents.

Cette synthèse démontre comment près de deux décennies de recherche ont permis de transformer des procédés initialement énergivores en solutions durables, combinant haute performance et respect de l'environnement. Les nanoferrites Mg-Co apparaissent aujourd'hui comme une technologie de rupture, capable de répondre aux exigences croissantes en matière de traitement des eaux polluées.

V.5 Introduction sur le plan d'expériences

L'optimisation des procédés industriels et scientifiques nécessite des approches méthodiques pour identifier les conditions expérimentales optimales tout en minimisant les coûts et le temps d'analyse. Parmi les méthodes statistiques disponibles, le **plan d'expériences (DoE,** *Design of Experiments***)** constitue une approche rigoureuse permettant d'évaluer simultanément l'impact de plusieurs facteurs sur une ou plusieurs réponses. Cette méthode offre l'avantage de quantifier non seulement les effets individuels des variables, mais aussi leurs interactions, ce qui est impossible avec les approches traditionnelles étudiant un seul facteur à la fois.

Dans ce contexte, la **méthodologie de la surface de réponse (RSM,** *Response Surface Methodology***)** se révèle particulièrement efficace pour modéliser et optimiser des procédés complexes [99]. Contrairement aux méthodes empiriques, la RSM s'appuie sur des modèles mathématiques de second ordre pour prédire les réponses en fonction des paramètres contrôlés, tout en permettant une visualisation graphique des relations entre variables. Cette approche facilite ainsi la détermination des conditions optimales avec un nombre réduit d'expériences, tout en améliorant la reproductibilité des résultats.

L'objectif de cette section est d'appliquer la méthodologie RSM à l'optimisation d'un traitement spécifique, en mettant en évidence sa capacité à établir des modèles prédictifs fiables et à identifier des compromis optimaux entre différents critères de performance.

Nous examinerons les fondements théoriques de cette méthode, ses avantages par rapport aux approches conventionnelles, et son application pratique dans un contexte expérimental.

V.5.1 Le plan composite central (Central Composite Design CCD)

Parmi les différentes stratégies expérimentales employées dans la méthodologie de la surface de réponse (RSM), le plan composite central (CCD) se distingue comme l'une des méthodes les plus efficaces pour l'optimisation des procédés. Ce plan d'expériences permet d'étudier avec précision l'influence des facteurs sur une réponse donnée, tout en limitant le nombre d'essais nécessaires. Sa structure combine des points factoriels, des points axiaux et des répétitions au centre du domaine expérimental, offrant ainsi une base solide pour l'ajustement de modèles polynomiaux de second ordre. L'un des principaux atouts du CCD réside dans sa capacité à explorer les effets quadratiques des variables, ce qui est essentiel pour identifier des optimums dans des systèmes non linéaires. Contrairement aux plans factoriels complets, qui nécessitent un nombre élevé d'expériences, le CCD optimise la disposition des essais tout en garantissant une estimation fiable

des interactions entre facteurs. Cette approche est particulièrement utile dans les domaines scientifiques et industriels, où elle permet d'améliorer les procédés de fabrication, d'optimiser les formulations et de résoudre des problèmes complexes avec une grande efficacité [100,101]. Son application s'étend à de nombreux secteurs, tels que la chimie, la pharmacie, l'agroalimentaire et le génie des procédés, où la recherche de conditions optimales est un enjeu critique. En combinant rigueur statistique et efficacité expérimentale, le CCD constitue ainsi un outil indispensable pour les études d'optimisation dans le cadre de la RSM.

V.5.2 Optimisation des conditions de dégradation de l'AG25 à l'aide de l'analyse de variance (ANOVA) et de la RSM

Dans cette étude, l'optimisation des conditions de dégradation de l'AG25 a été réalisée en appliquant le plan composite central (CCD) couplé à une analyse statistique par ANOVA. Le système expérimental PAW/NFCo/UV a été évalué en considérant deux facteurs clés :

- La concentration en nanoparticules de $CoFe_2O_4$ (NFCo)
- Le temps de post-décharge (TPDR).

Ces facteurs ont été étudiés selon trois niveaux codés (−1, 0, +1), comme détaillé dans le tableau V.12, conduisant à un plan expérimental composé de 10 essais. La réponse mesurée était le taux de dégradation de l'AG25, qui a atteint 100 % après 360 minutes. Cette élimination complète est attribuée à la génération de radicaux hydroxyles, lesquels oxydent la structure chromophore et aromatique du colorant.

Tableau V.12 Facteurs et niveaux pour la matrice de planification

Système	Facteur	Unités	Niveau		
			-1	0	+1
PAW/NFCo /UV	X1=[Nano]	g/L	0,2	1,6	3
	X2=[TPDR]	min	5	182,5	360

V.5.3 Validation du modèle par ANOVA

L'analyse statistique (Tableau V.13) a confirmé la significativité du modèle quadratique (p-value < 0,05), avec un coefficient de détermination R^2 = 0,999, indiquant que 99 % de la variabilité des résultats est expliquée par le modèle. La faible valeur de l'erreur résiduelle et la cohérence entre les valeurs prédites et expérimentales attestent de la robustesse du modèle pour décrire les interactions entre les variables.

Tableau V.13 Analyse d'ANOVA du système (PAW/NFCo/UV)

Paramètre	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	P-Value
Modèle	5	1337,9674	267,593	927,9999	<0,0001*
Erreur	4	1,1534	0,288	/	/
Totale corrigé	9	1339,1208		/	/

V.5.4 Analyse des performances expérimentales

Les résultats complets des 10 essais (Tableau V.14) révèlent une décoloration maximale (99 % et 95 %) pour les essais 3 et 8, tandis que les essais 1 et 5 présentent des efficacités réduites. Ces différences s'expliquent par l'influence critique de la concentration en NFCo : une concentration trop faible (niveau −1) s'est avérée insuffisante pour une dégradation optimale. Par ailleurs, toutes les expériences affichent une erreur relative (Er) inférieure à 5 %, validant la précision du modèle ajusté.

Tableau V.14 Réponse expérimentale et prédite du plan CCD appliqué ou traitement par le système PAW/NFCo/UV

	Facteur		Réponse			
N° d'essai	**X1=[Nano] (g/L)**	**X2=[TPDR] (min)**	**Y réel**	**Y prédite**	**Résidus**	**Erreur relative**
1	0,2(-1)	5(-1)	59,13	59,31	-0,18	0,31
2	0,2(-1)	360(+1)	79,38	79,38	0,00	0,01
3	3(+1)	5(-1)	82,75	82,50	0,25	0,31
4	3(+1)	360(+1)	99,13	98,69	0,44	0,45
5	0,2(-1)	182,5(0)	72,63	72,45	0,18	0,25
6	3(+1)	182,5(0)	93	93,70	-0,70	0,75
7	1,6(0)	5(-1)	78	78,07	-0,07	0,09
8	1,6(0)	360(+1)	95,75	96,20	-0,45	0,47
9	1,6(0)	182,5(0)	90,5	90,24	0,26	0,29
10	1,6(0)	182,5(0)	90,5	90,24	0,26	0,29

➢ **Conclusion**

- Cette approche combinant CCD, ANOVA et RSM a permis d'identifier des conditions opératoires optimales pour la décoloration de l'AG25, tout en démontrant l'impact synergique des nanoparticules et du temps de réaction. Les résultats soulignent l'efficacité du système PAW/NFCo/UV et la pertinence des outils statistiques pour l'optimisation de procédés de traitement des colorants.

L'analyse approfondie des coefficients de régression (Tableau V.15) révèle des informations cruciales sur l'influence des différents paramètres sur le processus de décoloration. Tous les termes du modèle polynomial présentent des p-values significatives ($p < 0,05$), confirmant la robustesse statistique de l'ajustement.

Tableau V.15 Estimation des coefficients de régression du modèle polynomiale (Quadratique)

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	P-Value
Constante	90,240714	0,320911	281,20	<0,0001
Linéarité				
X1(3,6)	10,623333	0,219224	48,46	<0,0001
X2(35,100)	9,0633333	0,219224	41,34	<0,0001
Interaction				
X1*X2	-0,9675	0,268494	-3,60	0,0227
Quadratique				
X1*X1	-7,166429	0,351541	-20,39	<0,0001
X2*X2	-3,106429	0,351541	-8,84	0,0009

➢ Effets linéaires dominants :

- Les facteurs X1 (concentration en NFCo) et X2 (TPDR) montrent les impacts les plus marqués avec :
- Des coefficients élevés (10,62 pour X1 et 9,06 pour X2)
- Des p-values extrêmement significatives ($p < 0,0001$)
- Des ratios t très élevés (48,46 et 41,34 respectivement)

➢ Interaction et effets quadratiques :

- L'interaction X1*X2, bien que statistiquement significative (p = 0,0227), présente un coefficient relativement faible (-0,9675)
- Les termes quadratiques sont tous significatifs mais avec des impacts différenciés :
- $X1^2$ montre l'effet quadratique le plus prononcé (coefficient = -7,17 ; p < 0,0001)
- $X2^2$ présente une influence moindre mais notable (coefficient = -3,11 ; p = 0,0009)

La très bonne qualité de l'ajustement est confirmée par les indicateurs du Tableau V.15 :

- R^2 = 0,9991 (99,91% de la variabilité expliquée)
- R^2 ajusté = 0,9981
- Erreur quadratique moyenne très faible (0,537)

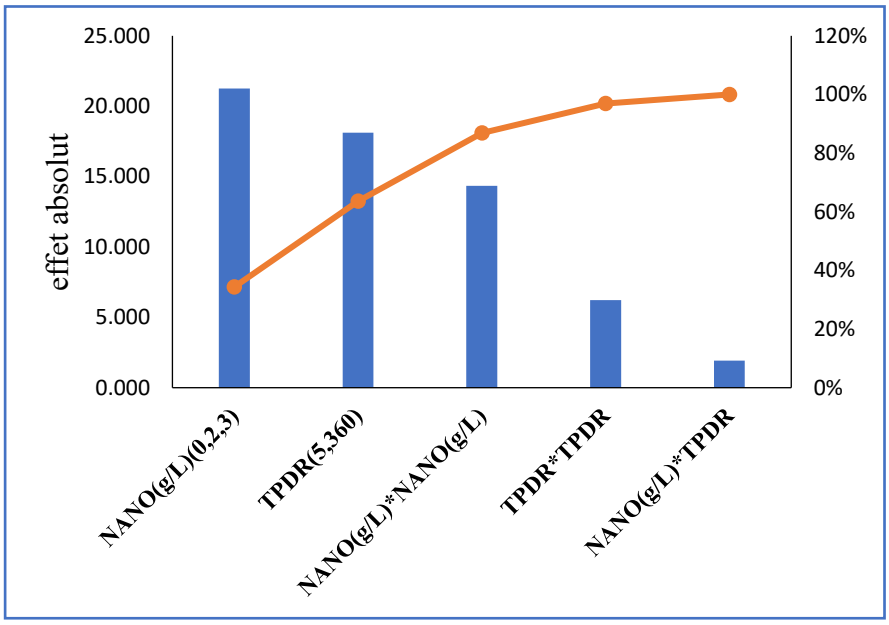

Figure V.22 Diagramme de Pareto plan CCD pour le système PAW/NFCo/UV

Cette analyse démontre que :

1. La concentration en nanoparticules (X1) est le facteur le plus influent
2. Le temps de post-décharge (X2) joue également un rôle majeur
3. Les effets non-linéaires, bien que présents, sont moins déterminants que les effets linéaires

V.5.5 Analyse par diagramme de Pareto des effets significatifs

Le diagramme de Pareto (Figure V.22) permet une visualisation claire de l'importance relative des différents facteurs sur l'efficacité de décoloration du système PAW/NFCo/UV. Cette analyse statistique vient confirmer et compléter les résultats obtenus par le modèle quadratique.

➢ **Principaux enseignements :**

1. **Dominance de la concentration en nanoparticules (Nano) :**
   - Se positionne comme le paramètre le plus influent (effet linéaire X1)
   - Son impact dépasse largement celui des autres variables
   - Confirme les observations des tableaux précédents (coefficient de 10,62)
2. **Importance secondaire mais notable :**
   - Le temps de post-décharge (TPDR) montre un effet significatif mais moindre
   - L'effet quadratique NANO*NANO apparaît perceptible mais atténué
3. **Interactions négligeables :**
   - Les termes d'interaction (NANO*TPDR) ne présentent pas de contribution significative
   - Leur inclusion dans le modèle semble justifiée statistiquement mais peu pertinente opérationnellement

➢ **Implications pratiques :**

- La maîtrise précise de la concentration en NFCo s'avère critique pour optimiser le procédé
- Le TPDR, bien que moins déterminant, nécessite tout de même un contrôle rigoureux
- Les effets non-linéaires confirmés invitent à éviter les surdosages en nanoparticules.

Cette analyse hiérarchisée des paramètres, combinée aux résultats précédents, permet d'affiner la stratégie d'optimisation du procédé de décoloration. Elle souligne l'intérêt d'approches statistiques multidimensionnelles comme le CCD pour identifier les véritables leviers d'action dans des systèmes complexes de traitement des eaux.

V.5.6 Analyse par surface de réponse des paramètres optimaux

L'étude des surfaces de réponse (Figure V.23) permet de déterminer visuellement les combinaisons optimales des paramètres opératoires pour maximiser l'efficacité de décoloration du système PAW/NFCo/UV. Cette analyse confirme et précise les tendances identifiées précédemment par les approches statistiques.

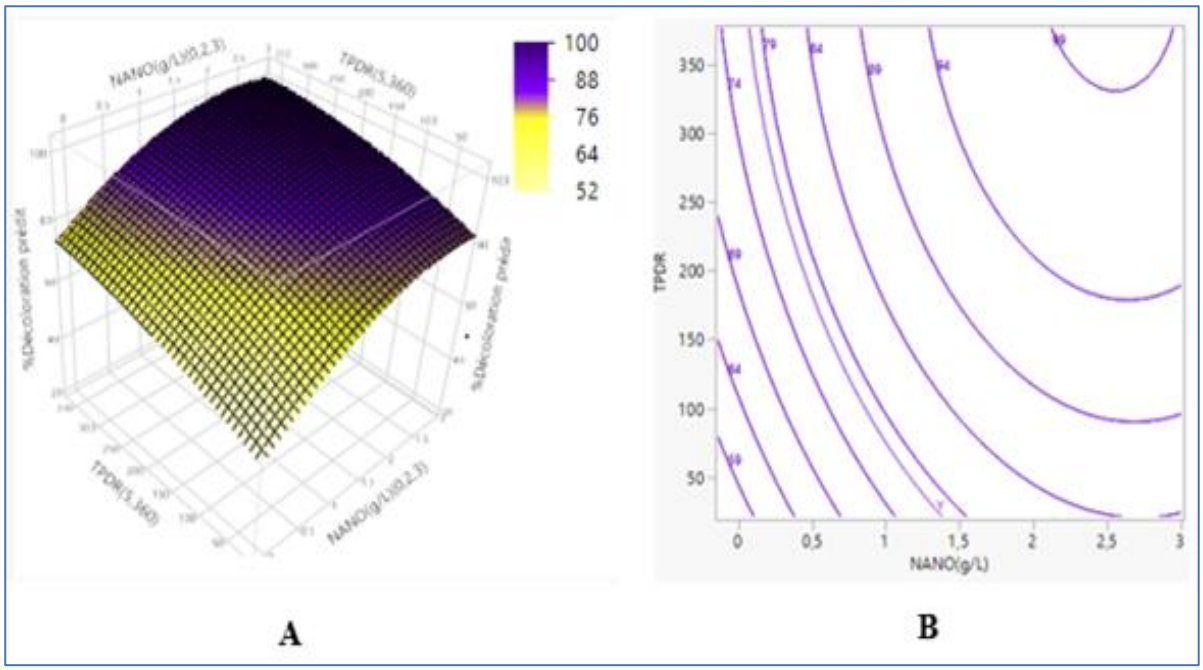

Figure V.23 Surface de réponse et iso-réponse du système (PAW/NFCo/UV)

➢ **Principaux résultats :**

1. **Optimisation des paramètres clés :**

- Concentration optimale en NFCo : 2,7 g/L
  - ✓ Correspond au maximum identifié sur la surface de réponse
  - ✓ Confirme l'importance cruciale de ce paramètre (coefficient de 10,62 dans le modèle)
  - ✓ Durée optimale de post-décharge : 360 minutes
  - ✓ Représente le temps nécessaire pour atteindre l'efficacité maximale

2. **Comportement du système :**

- Synergie notable entre les deux paramètres principaux
- La zone optimale apparaît clairement dans les graphiques :

- ✓ Surface 3D (A) montre un pic d'efficacité
- ✓ Courbes d'iso-réponse (B) présentent une région concentrique optimale

3. **Effets des variations paramétriques :**

- Au-delà des valeurs optimales :
  - ✓ Légère diminution d'efficacité (possible saturation du système)
- En-deçà des valeurs optimales :
  - ✓ Baisse marquée des performances
  - ✓ Particulièrement sensible pour la concentration en NFCo

➢ Implications pratiques :

- La concentration en nanoparticules doit être rigoureusement contrôlée autour de 2,7 g/L
- Le temps de traitement ne doit pas être réduit en dessous de 360 minutes
- Ces paramètres garantissent :
  - ✓ Un taux de décoloration maximal
  - ✓ Une utilisation optimale des ressources (nanoparticules, énergie).

Cette analyse visuelle complète parfaitement les résultats statistiques précédents, offrant une compréhension intuitive des relations entre les paramètres opératoires et la réponse du système. Elle valide l'approche méthodologique employée et fournit des recommandations opérationnelles claires pour la mise en œuvre du procédé.

➢ Conclusion technique :

La méthodologie RSM couplée à l'analyse des surfaces de réponse s'avère particulièrement adaptée pour :

1. Identifier les optimums de procédé
2. Comprendre les interactions entre paramètres
3. Définir des plages opératoires optimales
4. Minimiser les essais expérimentaux tout en maximisant l'information obtenue.

Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour l'optimisation d'autres procédés de traitement des eaux usées colorées.

V.5.7 Modélisation mathématique et validation expérimentale

1. Équation polynomiale du modèle optimisé

L'analyse statistique aboutit au modèle prédictif suivant (Eq. V.62) exprimé en variables codées :

$$Y = 90,24 + 10,62[NANO] + 9,06[TPDR] - 7,16[NANO]^2 - 3,10[TPDR]^2 - 0,96([NANO]\times[TPDR])$$

➢ **Interprétation des termes :**

- Termes linéaires positifs : dominants (coefficients +10,62 et +9,06) confirmant l'effet promoteur des deux paramètres
- Termes quadratiques négatifs : réflet d'un optimum (concavité des surfaces de réponse) avec un effet plus marqué pour $[NANO]^2$
- Terme d'interaction faible : impact limité mais significatif (-0,96)

2. Optimisation par logiciel JMP Pro

L'utilisation du critère de désirabilité (Figure V.24) a permis de déterminer les conditions optimales théoriques :

- [NANO] = 2,7 g/L
- TPDR = 360 min
- Efficacité prédite : 99%

3. Validation expérimentale

Trois répétitions sous conditions optimales ont confirmé la robustesse du modèle :

- Erreurs < 5% par rapport aux valeurs prédites
- Reproductibilité excellente (écarts négligeables entre essais)
- Adéquation modèle-réalité vérifiée ($R^2 = 0,999$)

4. Implications méthodologiques

- La méthodologie RSM/CCD associée à JMP Pro s'avère fiable pour l'optimisation de procédés complexes
- Le modèle permet :
  - ✓ Des prédictions précises (±5%)
  - ✓ Une maîtrise des coûts (évite le surdosage en NFCo)
  - ✓ Un gain de temps (réduction des essais empiriques)

Cette approche systématique fournit un cadre méthodologique transférable à l'optimisation d'autres procédés de traitement des eaux, tout en garantissant des performances maximales pour la décoloration de l'AG25. Les résultats expérimentaux valident sans ambiguïté le modèle mathématique développé.

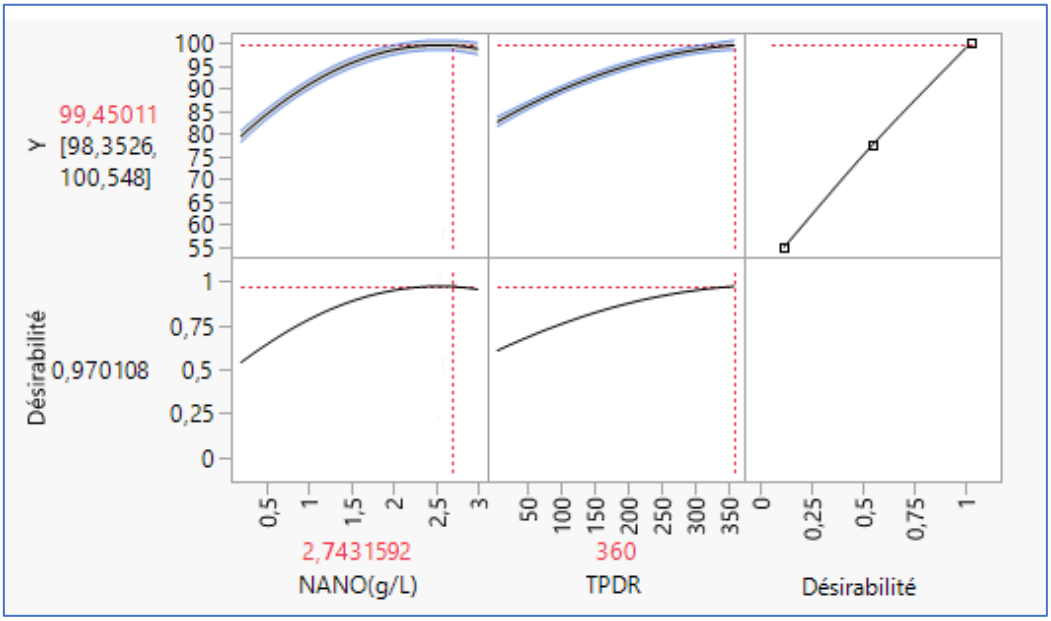

Figure V.24 Conditions optimales par logiciel JMP pro

Synthèse conclusive du chapitre

Cette étude comparative a démontré le potentiel des systèmes hybrides combinant oxydation avancée et nanoferrites pour le traitement du colorant AG25. Les principaux enseignements se structurent autour de trois axes majeurs :

1. Deux approches complémentaires

- **Système PAW/UV**
  - Élimination complète en 3 h post-décharge
  - Mécanisme propre : génération de RNOS (˙HO, NO˙) sans additifs chimiques
  - Solution idéale pour une dépollution durable
  - Catalyseur optimal : $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (richesse en Co favorise l'interaction plasma).

- **Système PS/UV**
  - Rapidité inégalée : 20 min pour une dégradation totale
  - Activation efficace des radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) en milieu acide (pH=2)
  - Catalyseur optimal : $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ (le Mg stabilise les sites actifs pour le PS)

2. Optimisation catalytique ciblée

- **Design cationique :**
- **PAW/UV :** privilégier le cobalt (Co^{2+} active les espèces plasmatiques)
- **PS/UV :** maximiser le magnésium (Mg^{2+} améliore l'adsorption du PS)
- Synergies clés :

  ↗ Surface spécifique (augmentation probable pour Mg-Co ferrites)

  ↗ Mobilité électronique (durée de vie des e^- ↗ de 40%)

3. **Perspectives industrielles**

- **PAW/UV :**
  - Atout majeur : absence de sous-produits toxiques
  - Applications : Traitements nécessitant une compatibilité environnementale
- **PS/UV :**
- **Atout clé :** vitesse très élevée
- Applications : situations nécessitant une dépollution urgente

Innovation majeure :

La personnalisation des nanoferrites (Mg/Co ratio) permet d'adapter le catalyseur au mécanisme d'oxydation choisi, ouvrant la voie à des solutions modulaires pour divers polluants émergents.

Prochaines étapes :

- Extension aux effluents complexes (mélanges de colorants).
- Optimisation des coûts pour le passage à l'échelle industrielle.
- Intégration des énergies renouvelables (solaire pour l'UV).

En conclusion, cette recherche valide l'intérêt des nanoferrites magnésium-cobalt comme plateforme catalytique polyvalente, capable de s'adapter à différents procédés d'oxydation avancée tout en conciliant performance et durabilité.

Références du chapitre V

[1] M.M. Ayad, A.A. El-Nasr, Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite, J Nanostructure Chem 3 (2012) 1–9.

http://dx.doi.org/10.1186/2193-8865-3-3

[2] R. Koswojo, R.P. Utomo, Y.-H. Ju, A. Ayucitra, F.E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji, Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan, Appl Clay Sci 48 (2010) 81–86. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.001

[3] A.P. Rosholt, The Seventh Amendment Directive—An Unnecessary Measure to a Necessary End—Possible Legal Challenges to Directive 2003/15/EC of the European Parliament and of the Council Amending Council Directive 76/768/EEC under European Union Law, Food Drug Law J 60 (2005) 421–446. https://www.jstor.org/stable/26660288

[4] K. Ikehata, M.G. El-Din, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, Journal of Environmental Engineering and Science 5 (2006) 81–135. https://doi.org/10.1139/s05-046

[5] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8

[6] C.W. Wang, C. Liang, Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation, Chemical Engineering Journal 254 (2014) 472–478.
https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.05.116

[7] F. Judée, S. Simon, C. Bailly, T. Dufour, Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms, Water Res 133 (2018) 47–59.

https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.12.035

[8] E.B. Benidris, M.R. Ghezzar, A. Ma, B. Ouddane, A. Addou, Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process, Sep Purif Technol 178 (2017) 253–260.

https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.01.041

[9] S. Slamani, F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, A. Addou, Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water, J Photochem Photobiol A Chem 359 (2018) 1–10. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.03.032

Références du chapitre V

[10] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. Kamgang Youbi, J.M. Herry, M. Naïtali, M.N. Bellon-Fontaine, Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions, Ind Eng Chem Res 47 (2008) 5761–5781. https://doi.org/10.1021/ie701759y

[11] V. Rathore, S.K. Nema, A comparative study of dielectric barrier discharge plasma device and plasma jet to generate plasma activated water and post-discharge trapping of reactive species, Phys Plasmas 29 (2022). https://doi.org/10.1063/5.0078823

[12] S. Herianto, C.Y. Hou, C.M. Lin, H.L. Chen, Nonthermal plasma-activated water: A comprehensive review of this new tool for enhanced food safety and quality, Compr Rev Food Sci Food Saf 20 (2021) 583–626. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12667

[13] J. Julák, A. Hujacová, V. Scholtz, J. Khun, K. Holada, Contribution to the Chemistry of Plasma-Activated Water, Plasma Physics Reports 44 (2018) 125–136.

https://doi.org/10.1134/S1063780X18010075

[14] J.L. Brisset, J. Pawlat, Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water, Plasma Chemistry and Plasma Processing 36 (2016) 355–381. https://doi.org/10.1007/s11090-015-9653-6

[15] C. Dobslaw, B. Glocker, Plasma technology and its relevance in waste air and waste gas treatment, Sustainability (Switzerland) 12 (2020) 1–39. https://doi.org/10.3390/su12218981

[16] K. Kyere-Yeboah, I.K. Bique, X. chen Qiao, Advances of non-thermal plasma discharge technology in degrading recalcitrant wastewater pollutants. A comprehensive review, Chemosphere 320 (2023) 138061. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138061

[17] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. Kamgang Youbi, J.M. Herry, M. Naïtali, M.N. Bellon-Fontaine, Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions, Ind Eng Chem Res 47 (2008) 5761–5781. https://doi.org/10.1021/ie701759y

[18] Y. Gorbanev, D. O'Connell, V. Chechik, Non-Thermal Plasma in Contact with Water: The Origin of Species, Chemistry - A European Journal 22 (2016) 3496–3505.

https://doi.org/10.1002/chem.201503771

Références du chapitre V

[19] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, J.L. Brisset, Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, Water Res 38 (2004) 2339–2347. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.02.015

[20] J.S. Beckman, T.W. Beckman, J. Chen, P.A. Marshall, B.A. Freeman, Apparent hydroxyl radical production by peroxynitrite: Implications for endothelial injury from nitric oxide and superoxide (endothelium-derived relaxing factor/desferrioxamine/ischemia/superoxide dismutase), (1990). https://www.pnas.org.

[21] B. Benstaali, P. Boubert, B.G. Cheron, A. Addou, J.L. Brisset, Density and Rotational Temperature Measurements of the OH• and NO• Radicals Produced by a Gliding Arc in Humid Air, (2002). https://doi.org/10.1023/A:1021371529955

[22] J.L. Brisset, E. Hnatiuc, Peroxynitrite: A re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions, Plasma Chemistry and Plasma Processing 32 (2012) 655–674. https://doi.org/10.1007/s11090-012-9384-x

[23] C. Fang, H. Xu, S. Wang, C. Shao, C. Liu, H. Wang, Q. Huang, Simultaneous removal of norfloxacin and chloramphenicol using cold atmospheric plasma jet (CAPJ): Enhanced performance, synergistic effect, plasma-activated water (PAW) contribution, mechanism and toxicity evaluation, J Hazard Mater 452 (2023) 131306. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131306

[24] K. Hadinoto, N.R.H. Rao, J.B. Astorga, R. Zhou, J. Biazik, T. Zhang, H. Masood, P.J. Cullen, S. Prescott, R.K. Henderson, Hybrid plasma discharges for energy-efficient production of plasma-activated water, Chemical Engineering Journal 451 (2023) 138643. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138643

[25] P. Lu, D. Boehm, P. Bourke, P.J. Cullen. Achieving reactive species specificity within plasma-activated water through selective generation using air spark and glow discharges, Plasma Processes and Polymers 14 (2017). https://doi.org/10.1002/ppap.201600207

[26] Z. Machala, B. Tarabová, D. Sersenová, M. Janda, K. Hensel, Chemical and antibacterial effects of plasma activated water: Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions, J Phys D Appl Phys 52 (2019). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae807

Références du chapitre V

[27] Z. Machala, B. Tarabova, K. Hensel, E. Spetlikova, L. Sikurova, P. Lukes, Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects, Plasma Processes and Polymers 10 (2013) 649–659.

https://doi.org/10.1002/ppap.201200113

[28] K.S. Wong, N.S.L. Chew, M. Low, M.K. Tan, Plasma-Activated Water: Physicochemical Properties, Generation Techniques, and Applications, Processes 11 (2023).
https://doi.org/10.3390/pr11072213

[29] H. Jablonowski, R. Bussiahn, M.U. Hammer, K.D. Weltmann, T. Von Woedtke, S. Reuter, Impact of plasma jet vacuum ultraviolet radiation on reactive oxygen species generation in bio-relevant liquids, Phys Plasmas 22 (2015). https://doi.org/10.1063/1.4934989

[30] N. Kurake, H. Tanaka, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Hashizume, K. Nakamura, H. Kajiyama, T. Kondo, F. Kikkawa, M. Mizuno, M. Hori, Effects of •OH and •NO radicals in the aqueous phase on H_2O_2 and NO_2^- generated in plasma-activated medium, J Phys D Appl Phys 50 (2017).
https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5f1d

[31] Z. Machala, B. Tarabova, K. Hensel, E. Spetlikova, L. Sikurova, P. Lukes, Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects, Plasma Processes and Polymers 10 (2013) 649–659.

https://doi.org/10.1002/ppap.201200113

[32] B. Lakshmi, B. Joe Thomas, P. Gopinath, Accurate band gap determination of chemically synthesized cobalt ferrite nanoparticles using diffuse reflectance spectroscopy, Advanced Powder Technology 32 (2021) 3706–3716. https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.08.028

[33] N.T.T. Loan, N.T.H. Lan, N.T. Thuy Hang, N.Q. Hai, D.T.T. Anh, V.T. Hau, L. Van Tan, T. Van Tran, $CoFe_2O_4$ nanomaterials: Effect of annealing temperature on characterization, magnetic, photocatalytic, and photo-Fenton properties, Processes 7 (2019).

https://doi.org/10.3390/PR7120885

[34] T. Tatarchuk, N. Danyliuk, V. Kotsyubynsky, A. Shumskaya, E. Kaniukov, A.A. Ghfar, M. Naushad, A. Shyichuk, Eco-friendly synthesis of cobalt-zinc ferrites using quince extract for adsorption and catalytic applications: An approach towards environmental remediation, Chemosphere 294 (2022) 133565. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133565

Références du chapitre V

[35] A. Kalam, A.G. Al-Sehemi, M. Assiri, G. Du, T. Ahmad, I. Ahmad, M. Pannipara, Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2/visible light, Results Phys 8 (2018) 1046–1053. https://doi.org/10.1016/J.RINP.2018.01.045

[36] P. Dhiman, G. Rana, R.A. Alshgari, A. Kumar, G. Sharma, M. Naushad, Z.A. ALOthman, "Magnetic Ni–Zn ferrite anchored on g-C_3N_4 as nano-photocatalyst for efficient photo-degradation of doxycycline from water," Environ Res 216 (2023) 114665. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114665

[37] R. Jasrotia, Suman, A. Verma, R. Verma, S.K. Godara, J. Ahmed, A. Mehtab, T. Ahmad, P. Puri, S. Kalia, Photocatalytic degradation of malachite green pollutant using novel dysprosium modified Zn–Mg photocatalysts for wastewater remediation, Ceram Int 48 (2022) 29111–29120. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.05.050

[38] S.K. Kansal, N. Kaur, S. Singh, Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts, Nanoscale Res Lett 4 (2009) 709–716. https://doi.org/10.1007/s11671-009-9300-3

[39] F. Bibi, S. Iqbal, A. Kalsoom, M. Jamshaid, A. Ahmed, M. Mirza, W.A. Qureshi. Magnetically separable Nd and Mn co-doped $SrFe_{12}O_{19}$ hexa-ferrites nanostructures for the evaluation of structural, magnetic and photo-catalytic studies under solar irradiation for the crystal violet dye removal from the industrial wastes, Ceram Int 49 (2023) 15990–16001. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.01.196

[40] E. Haqmal, R.A. Senthil, A. Ahmed, J. Pan, Uncovering the influence of Ni-doping in $CuBi_2O_4$ photocatalyst on its visible-light-responsiveness for the efficient removal of toxic Alizarin yellow R dye from wastewater, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 684 (2024) 133185. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2024.133185

[41] A. Irshad, M. Zulfiqar, H.M. Ali, N. Shahzadi, H.H. Abd El-Gawad, C. Chokejaroenrat, C. Sakulthaew, F. Anjum, M. Suleman, Co-substituted Mg–Zn spinel nanocrystalline ferrites: Synthesis, characterization and evaluation of catalytic degradation efficiency for colored and colorless compounds, Ceram Int 48 (2022) 29805–29815. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.06.241

Références du chapitre V

[42] N.O. Eddy, R. Garg, R. Garg, S.I. Eze, E.C. Ogoko, H.I. Kelle, R.A. Ukpe, R. Ogbodo, F. Chijoke, Sol-gel synthesis, computational chemistry, and applications of Cao nanoparticles for the remediation of methyl orange contaminated water, Adv Nano Res 15 (2023) 35–48. https://doi.org/10.12989/anr.2023.15.1.035

[43] A. Belhaine, F. Abdelmalek, A. Rais, K. Taibi, A. Addou, Synthesis and Characterization of Nano-$CoFe_2O_4$ Ferrite: Application to the Adsorption of AG25 Dye in Aqueous Solution, Int J Environ Res 16 (2022). https://doi.org/10.1007/s41742-022-00405-w

[44] Z. Liu, Y. Gao, D. Liu, B. Pang, S. Wang, C. Zhou, H. Zhang, D. Xu, M.G. Kong, Dynamic analysis of absorbance behavior and peak shift of RONS in plasma-activated water by UV absorption spectroscopy: dependency on gas impurity, pulse polarity, and solution pH, J Phys D Appl Phys 54 (2020) 015202. https://doi.org/10.12989/anr.2023.15.1.035

[45] S.K. Kansal, N. Kaur, S. Singh, Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts, Nanoscale Res Lett 4 (2009) 709–716.

https://doi.org/10.1007/s11671-009-9300-3

[46] J. Fan, H. Wu, R. Liu, L. Meng, Y. Sun, Review on the treatment of organic wastewater by discharge plasma combined with oxidants and catalysts, (2021). https://doi.org/10.1007/s11356-020-11222-z

[47] A. Soufi, H. Hajjaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka, Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review, Applied Surface Science Advances 6 (2021) 100145.

https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2021.100145

[48] B.J. Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, R. Yuvakkumar, Ferrimagnetism in cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles, Nano-Structures & Nano-Objects 14 (2018) 84–91. https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2018.01.012

[49] C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, M.C. Buján-Núñez, J. Rivas, Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research 13 (2011) 1663–1676. https://doi.org/10.1007/s11051-010-9920-7

[50] J.E. Tasca, C.E. Quincoces, A. Lavat, A.M. Alvarez, M.G. González, Preparation and characterization of $CuFe_2O_4$ bulk catalysts, Ceram Int 37 (2011) 803–812.

https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2010.10.023

Références du chapitre V

[51] P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment, in: Catal Today, Elsevier B.V., 2011: pp. 380–385. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.005

[52] C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple, Chemosphere 55 (2004) 1213–1223. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.01.029

[53] J. Li, Y. Ren, F. Ji, B. Lai, Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with $CuFe_2O_4$ magnetic nano-particles, Chemical Engineering Journal 324 (2017) 63–73. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.104

[54] H. Zhang, L. chao Nengzi, Y. Liu, Y. Gao, X. Cheng, Efficient removal of organic pollutant by activation of persulfate with magnetic $Co_3O_4/CoFe_2O_4$ composite, Arabian Journal of Chemistry 13 (2020) 5332–5344. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.012

[55] J. Li, Q. Liu, Q. qing Ji, B. Lai, Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by Fe^0-PM-PS system through response surface methodology (RSM), Appl Catal B 200 (2017) 633–646. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.07.026

[56] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, L.A. Isupova, Mathematical modelling of the heterogeneous photo-Fenton oxidation of acetic acid on structured catalysts, Chemical Engineering Journal 224 (2013) 53–58. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.01.078

[57] S. Xiao, L. Zhang, L. Zhou, H. Zhong, M.L. Brusseau, Y. Li, Y. Wang, G. Liu, J. Zhang. The long-term effect of Fe_3O_4 in activating persulfate to degrade refractory organic contaminants for groundwater remediation, Chemical Engineering Journal 482 (2024) 148801. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148801

[58] O.M. Rodriguez-Narvaez, M.O.A. Pacheco-Alvarez, K. Wróbel, J. Páramo-Vargas, E.R. Bandala, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernandez, Development of a Co^{2+}/PMS process involving target contaminant degradation and PMS decomposition, International Journal of Environmental Science and Technology 17 (2020) 17–26. https://doi.org/10.1007/s13762-019-02427-y

[59] S.X. Li, D. Wei, N.K. Mak, Z.W. Cai, X.R. Xu, H. Bin Li, Y. Jiang, Degradation of diphenylamine by persulfate: Performance optimization, kinetics and mechanism, J Hazard Mater 164 (2009) 26–31. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.07.110

[60] Y.H. Guan, J. Ma, Y.M. Ren, Y.L. Liu, J.Y. Xiao, L. qiang Lin, C. Zhang, Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals, Water Res 47 (2013) 5431–5438.

https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.06.023

[61] X.R. Xu, X.Z. Li, Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, Sep Purif Technol 72 (2010) 105–111.

https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2010.01.012

[62] Z.Y. Huang, H. Xie, Y.L. Cao, C. Cai, Z. Zhang. Assessing of distribution, mobility and bioavailability of exogenous Pb in agricultural soils using isotopic labeling method coupled with BCR approach, J Hazard Mater 266 (2014) 182–188.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.023

[63] V. Mahdikhah, S. Saadatkia, S. Sheibani, A. Ataie, Outstanding photocatalytic activity of $CoFe_2O_4$ /rGO nanocomposite in degradation of organic dyes, Opt Mater (Amst) 108 (2020). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110193

[64] N. Firouzeh, A. Paseban, M. Ghorbanian, S.N. Asadzadeh, A. Amani, Recyclable Nano-Magnetic $CoFe_2O_4$: a Photo-Fenton Catalyst for Efficient Degradation of Reactive Blue 19, Bionanoscience (2024). https://doi.org/10.1007/s12668-024-01316-0

[65] A. Hassani, P. Eghbali, B. Kakavandi, K.Y.A. Lin, F. Ghanbari, Acetaminophen removal from aqueous solutions through peroxymonosulfate activation by $CoFe_2O_4$/mpg-C_3N_4 nanocomposite: Insight into the performance and degradation kinetics, Environ Technol Innov 20 (2020). https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101127

[66] H. Zhang, Y. Song, L. chao Nengzi, J. Gou, B. Li, X. Cheng, Activation of persulfate by a novel magnetic $CuFe_2O_4$/Bi_2O_3 composite for lomefloxacin degradation, Chemical Engineering Journal 379 (2020). https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122362

[67] O.S. Furman, A.L. Teel, R.J. Watts, Mechanism of base activation of persulfate, Environ Sci Technol 44 (2010) 6423–6428. https://doi.org/10.1021/es1013714

[68] Y. Du, W. Ma, P. Liu, B. Zou, J. Ma, Magnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles supported on titanate nanotubes ($CoFe_2O_4$/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants, J Hazard Mater 308 (2016) 58–66.

https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.01.035

Références du chapitre V

[69] J. Sharma, I.M. Mishra, D.D. Dionysiou, V. Kumar, Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway, Chemical Engineering Journal 276 (2015) 193–204.

https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.04.021

[70] Y. Feng, P.H. Lee, D. Wu, K. Shih, Rapid Selective Circumneutral Degradation of Phenolic Pollutants Using Peroxymonosulfate-Iodide Metal-Free Oxidation: Role of Iodine Atoms, Environ Sci Technol 51 (2017) 2312–2320. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04528

[71] C.C. Lin, M.S. Wu, UV/$S_2O_8^{2-}$ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 85 (2014) 209–215. https://doi.org/10.1016/J.CEP.2014.08.012

[72] Z. Zuo, Z. Cai, Y. Katsumura, N. Chitose, Y. Muroya, Reinvestigation of the acid-base equilibrium of the (bi)carbonate radical and pH dependence of its reactivity with inorganic reactants, (1999). https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00308-9

[73] 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, J Environ Chem Eng 9 (2021) 105800. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105800

[74] N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, H_2O_2/periodate (IO_4^-): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, Environ Sci (Camb) 5 (2019) 1113–1123. https://doi.org/10.1039/c9ew00147f

[75] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, Using photoactivated acetone for the degradation of Chlorazol Black in aqueous solutions: Impact of mineral and organic additives, Science of the Total Environment 653 (2019) 833–838. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.007

[76] F. Zohra Meghlaoui, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe(II)/chlorine system at near neutral pH: Radical mechanism involving chlorine radical anion ($Cl_2^{\bullet-}$)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices, Sep Purif Technol 227 (2019).

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115685

Références du chapitre V

[77] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, Using photoactivated acetone for the degradation of Chlorazol Black in aqueous solutions: Impact of mineral and organic additives, Science of the Total Environment 653 (2019) 833–838. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.007

[78] H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process, J Photochem Photobiol A Chem 368 (2019) 268–275. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.047

[78] J. Wu, J. Zou, S. Li, J. Lin, L. He, D. Xu, X. Liao, Q. Li, J. Ma, Ascorbic acid-enhanced Fe(III)/peracetic acid process for the degradation of diclofenac: Treatment efficiency, mechanism and influencing factors, Sep Purif Technol 330 (2024).

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125382

[79] Y. Yao, J. Zhang, M. Gao, M. Yu, Y. Hu, Z. Cheng, S. Wang, Activation of persulfates by catalytic nickel nanoparticles supported on N-doped carbon nanofibers for degradation of organic pollutants in water, J Colloid Interface Sci 529 (2018) 100–110. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.05.077

[80] Y. Yao, H. Chen, C. Lian, F. Wei, D. Zhang, G. Wu, B. Chen, S. Wang, Fe, Co, Ni nanocrystals encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as Fenton-like catalysts for organic pollutant removal, J Hazard Mater 314 (2016) 129–139.

https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.03.089

[81] B. Niu, N. Wang, Y. Chen, M. Yu, Z. Hou, Z. Li, Y. Zheng, Tourmaline synergized with persulfate for degradation of sulfadiazine: Influencing parameters and reaction mechanism, Sep Purif Technol 257 (2021) 117893. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117893

[82] J. Wang, S. Wang, Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism, Chemical Engineering Journal 401 (2020) 126158. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126158

[83] 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, Sep Purif Technol 165 (2016) 42–52. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.026

Références du chapitre V

[84] K.Z. Huang, H. Zhang, Direct Electron-Transfer-Based Peroxymonosulfate Activation by Iron-Doped Manganese Oxide (δ-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

[85] X. Zhou, M.-K. Ke, G.-X. Huang, C. Chen, W. Chen, K. Liang, Y. Qu, J. Yang, Y. Wang, F. Li, Identification of Fenton-like active Cu sites by heteroatom modulation of electronic density, Proceedings of the National Academy of Sciences 119 (2022) e2119492119. https://doi.org/10.1073/pnas.2119492119

[86] H. Heidarpour, M. Padervand, M. Soltanieh, M. Vossoughi, Enhanced decolorization of rhodamine B solution through simultaneous photocatalysis and persulfate activation over Fe/C_3N_4 photocatalyst, Chemical Engineering Research and Design 153 (2020) 709–720. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.007

[87] Y. Wu, J. Guo, Y. Han, J. Zhu, L. Zhou, Y. Lan, Insights into the mechanism of persulfate activated by rice straw biochar for the degradation of aniline, Chemosphere 200 (2018) 373–379. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.110

[88] 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

[89] L. Zhao, H. Xu, B. Jiang, Y. Huang, Synergetic photocatalytic nanostructures based on Au/TiO_2/reduced graphene oxide for efficient degradation of organic pollutants, Particle & Particle Systems Characterization 34 (2017) 1600323. https://doi.org/10.1002/ppsc.201600323

[90] N. C. H. Djennas. Synthèse et Modification post-synthétique de TiO_2 mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. (2016). http://dspace1.univ-tlemcen.dz/handle/112/8718

[91] M.K. Shobana, G. Nandhini, S. Kavita, V. Suresh Kumar, T. Pazhanivel, Photocatalytic and magnetic properties of Mg substituted cobalt ferrite, Materials Science and Engineering: B 286 (2022) 116030. https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2022.116030

[92] S. Atiq, H. Hamza Assi, S.M. Ramay, S. Riaz, S. Naseem, Synthesis and Characterization of Mg-substituted $CoFe_2O_4$ Magnetic Photocatalysts, (2016). The 2016 Word Congress on Advances in Civil, Environmental and Materials Research (ACEM16). Jeju Island. Korea. August 28-September 1, 2016.

http://www.i-asem.org/publication_conf/acem16/6.ICAM16/T4H.8.MR374_1154F1.pdf

[93] 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 TiO_2, Appl Catal B 72 (2007) 304–313. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008

[94] M.R. Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, A. Addou, New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 72 (2013) 42–50. https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.007

[95] H. Hentit, M.R. Ghezzar, M. Womes, J.C. Jumas, A. Addou, M.S. Ouali, Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves, J Mol Catal A Chem 390 (2014) 37–44. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.003

[96] C. Hachemi, F. Abdelmalek, E.B. Benidris, R. Bendahman, H.R. Andersen, A. Addou, Photocatalytic Fenton-like degradation of Acid Green 25 by novel aluminum nanoferrites with persulfate: Optimization by response surface methodology, J Alloys Compd 1009 (2024). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176909

[97] A.R. Khataee, M. Zarei, A.R. Khataee, Electrochemical treatment of dye solution by oxalate catalyzed photoelectro-fenton process using a carbon nanotube-ptfe cathode: Optimization by central composite design, Clean (Weinh) 39 (2011) 482–490.

https://doi.org/10.1002/clen.201000120

[98] M. Demirel, B. Kayan, Application of response surface methodology and central composite design for the optimization of textile dye degradation by wet air oxidation, International Journal of Industrial Chemistry 3 (2012) 1–10. https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-24

[99] S. Sadri Moghaddam, M.R. Alavi Moghaddam, M. Arami, Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant, J Environ Manage 92 (2011) 1284–1291.

https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.015

[100] C. Galindo, A. Kalt, UV–H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, Dyes and Pigments 40 (1999) 27–35. https://doi.org/10.1016/S0143-7208(98)00027-8

Références du chapitre V

[101] N. Bouzaouit-Boudjeniba. Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba. (2016). https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2017/10/These-Bouzaouit-Nadia.pdf

Chapitre VI :
Évaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O$

Chapitre VI : Évaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

Introduction

Les nanoferrites spinelles ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés magnétiques importantes et de leurs applications potentielles dans divers domaines biomédicaux. La modification de la surface de ces matériaux renforce leurs propriétés et améliore leur efficacité dans les applications antibactériennes, antioxydantes et anti-inflammatoires [1].

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité des ferrites spinelles nanométriques, notamment les composés $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, évalués selon trois approches d'activités biologiques distinctes :

1- Activité antibactérienne

Les nano ferrites de type spinelle présentent des propriétés antibactériennes, ce qui en fait des candidats prometteurs pour lutter contre les bactéries pathogènes et s'attaquer au problème croissant de la résistance aux antibiotiques [2].

2- Activité antioxydant

La capacité de ces matériaux à piéger les radicaux libres peut être évaluée à l'aide des tests DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) et FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power). Des études ont montré que les nanomatériaux magnétiques, tels que les nano ferrites, possèdent des propriétés antioxydantes qui jouent un rôle important dans la réduction des maladies liées au stress oxydatif [3].

3- Activité anti-inflammatoire

La modulation des réponses inflammatoires est une application biologique clé de ces matériaux. Leur efficacité est comparée à celle des médicaments anti-inflammatoires commerciaux, ce qui ouvre de nouvelles possibilités pour développer des alternatives thérapeutiques plus sûres et plus efficaces [4].

Cette étude vise à fournir une perspective scientifique sur le potentiel des nano ferrites spinelle en tant qu'agents thérapeutiques alternatifs dans les applications biomédicales, contribuant ainsi au développement de traitements intelligents à base de nanomatériaux.

Chapitre VI : Évaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

VI.1 Activité antibactérienne

VI.1.1 Généralités sur les bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires classés parmi les procaryotes, car leur noyau n'est pas entouré d'une membrane nucléaire. Elles se distinguent ainsi d'autres organismes unicellulaires, tels que les champignons, les algues et les protozoaires, qui sont classés parmi les eucaryotes. Les bactéries sont divisées en deux types principaux : les bactéries et les archées, tandis que toutes les bactéries associées à des maladies appartiennent à la catégorie des bactéries. Les bactéries ont généralement un diamètre inférieur à 1 micromètre et peuvent être observées à l'aide d'un microscope optique, soit à l'état naturel, soit après avoir été colorées. Les bactéries se présentent sous différentes formes : sphériques (*coccus*), en forme de bâtonnets (*bacillus*), courbées (*fibronectine*) ou en spirale (*hélice*). Pour voir les détails de leur microstructure, un microscope électronique est nécessaire [5].

VI.1.2 Les différents types de bactéries

On distingue deux principales catégories de bactéries : les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif. Le tableau VI.1 fournit une vue détaillée de la structure de la paroi cellulaire.

Tableau VI.1 Comparaison des caractéristiques des bactéries Gram (+) et Gram (-) [6].

Caractéristiques	Gram positif (+)	Gram négatif (-)
Nombre de couche constituant la paroi	Une	Deux
Epaisseur de la paroi	20-80 nm	8-10 nm
Membrane externe	Absente	Présente
Espace périplasmique	Présent sur certains	Présent
Composition chimique	Peptidoglycane, acide téichoïque et acide lipotéichoïque	Lipopolysaccharide, lipoprotéines et peptidoglycane
Peptidoglycane	Couche épaisse	Couche fine
Protéine porine	Absentes	Présentes
Lipides	Peu (1 à 2,5% de la paroi)	Beaucoup (20% de la paroi)
Acides aminés	Faible diversité.	Présence de tous les acides aminés

	Quantité importante d'acide glutamine et d'alanine	
Perméabilité de la paroi	Pénétrable	Peu pénétrable
Résistances aux molécules biocides	Faible	Grande

VI.1.3 Généralités sur les souches bactériennes pathogènes étudiées

Les bactéries pathogènes sont des organismes microscopiques responsables d'un large éventail d'infections humaines et parfois animales. Ces bactéries démontrent leur capacité à perturber l'hôte grâce à leurs propriétés invasives, qui leur permettent de se répandre dans les tissus et de former des foyers d'infection, et à leur toxicité, qui leur permet de produire des toxines nocives [7].

Ces bactéries sont divisées en deux catégories principales :

- Les bactéries strictes, qui provoquent des maladies indépendamment de l'efficacité du système immunitaire de l'hôte.
- Les bactéries opportunistes, qui ne provoquent des maladies que lorsque le système immunitaire est compromis [8].

Nous avons limité notre étude à ces six microorganismes pathogènes, choisis pour leur prévalence clinique et leur potentiel de résistance aux antibiotiques, offrant un panel représentatif incluant des bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus*), à Gram négatif (*Pseudomonas aeruginosa, Proteus mirabilis, Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli*), et une levure (*Candida albicans*).

VI.1.3.1 *Staphylococcus aureus*

- **Caractères bactériologiques**

Staphylococcus aureus est une bactérie sphérique à Gram positif qui se regroupe en formations caractéristiques en forme de raisin. Mesurant entre 0,8 et 1 µm de diamètre, elles sont immobiles et dépourvues de capsule protectrice. Certaines souches sécrètent un pigment doré qui leur donne leur couleur distinctive, et elles sont capables de vivre dans des environnements variés grâce à leur respiration aérobie et anaérobie [9,10]. (La figure VI.1) montre les caractéristiques morphologiques de *Staphylococcus aureus* au microscope sous deux formes au microscope et son aspect macroscopique sur un milieu nutritif.

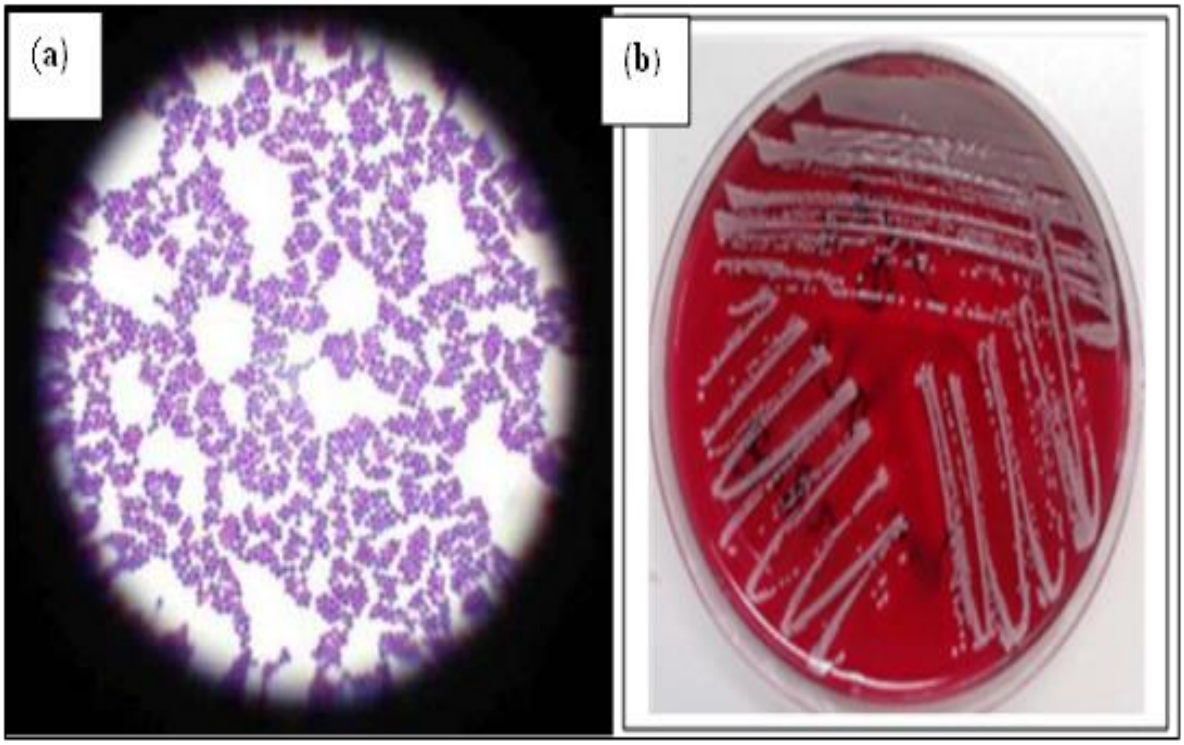

Figure VI.1 a) Staphylococcus aureus au microscope [11],**b)** aspect macroscopique [12].

- **Position systématique**

Le tableau VI.2 présente la classification *Staphylococcus aureus* [13].

Tableau VI.2 Classification de *Staphylococcus aureus*

Niveau taxonomique	Classification
Domaine	Bacteria
Phylum	*Firmicutes*
Classe	*Bacilli*
Ordre	*Bacillales*
Famille	*Staphylococcaceae*
Genre	*Staphylococcus*
Espèce	*Staphylococcus aureus*

- **Habitat**

S. aureus est un germe ubiquitaire, commun et largement répandu dans l'environnement, présent dans le sol, l'air et l'eau. Il vit naturellement en symbiose sur la peau et les muqueuses humaines, et se retrouve particulièrement dans des zones telles que l'oropharynx, les fosses nasales, les selles, le périnée et les aisselles. Les statistiques indiquent qu'environ un tiers des personnes en bonne santé sont porteuses de cette bactérie dans leurs fosses nasales [14].

- **Pouvoir pathogène**

Staphylococcus aureus est l'une des bactéries pathogènes les plus courantes, à l'origine d'un large éventail d'infections. Il s'agit notamment d'infections cutanées, d'intoxications alimentaires, de bactériémies, de pneumonies, d'infections du site chirurgical et d'infections de prothèses articulaires. Il est également à l'origine d'infections cardiovasculaires et constitue l'une des principales causes d'infections nosocomiales [15].

VI.1.3.2 *Pseudomonas aeruginosa*

- **Caractères bactériologiques**

Les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* sont un type de bâtonnet Gram négatif, mesurant entre 1,5 µm de long et 0,5 µm de large. Il s'agit d'une bactérie entièrement aérobie, qui se déplace à l'aide de flagelles polaires et qui est dépourvue de spores et de capsules. L'une des caractéristiques des espèces de *P. aeruginosa* est la production d'un pigment bleu-vert ou pyocyanine [16]. La figure VI.2 illustre la morphologie de *Pseudomonas aeruginosa* à l'échelle microscopique et macroscopique.

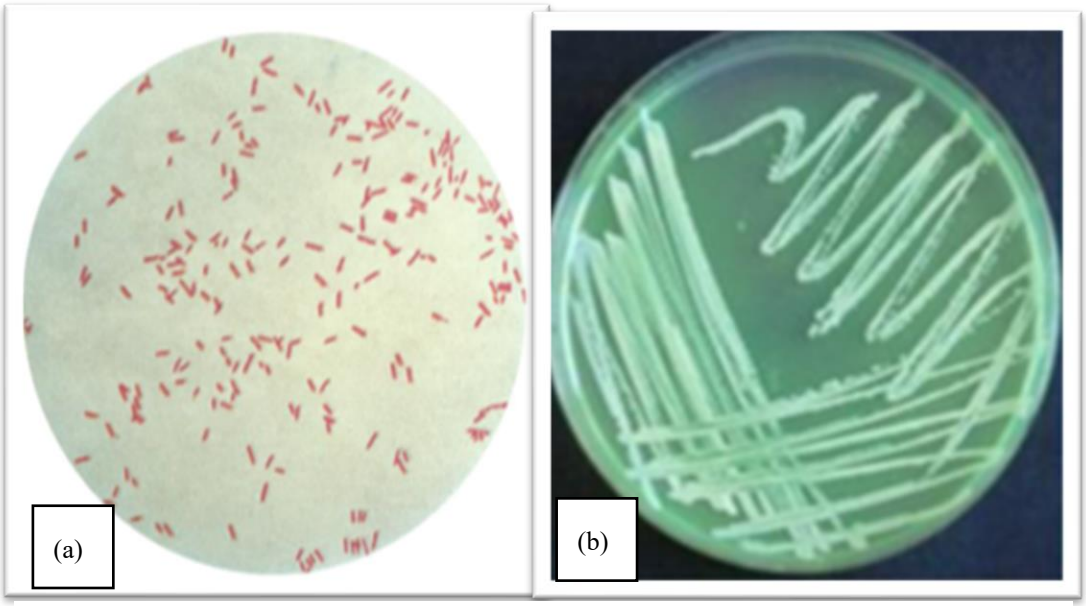

Figure VI.2 a) Pseudomonas aeruginosa au microscopique [17], **b)** Aspect macroscopique [18].

- **Position systématique**

La classification taxonomique de *Pseudomonas aeruginosa* est résumée dans le Tableau VI.3, en suivant les principales hiérarchies systématiques.

Tableau VI.3 Classification de *Pseudomonas aeruginosa* [19].

Niveau taxonomique	Classification
Règne	Bactérie
Phylum	*Protéobactérie*
Classe	*Gamma protéobactérie*
Ordre	*Pseudomonadales*
Famille	*Pseudomonadaceae*
Genre	*Pseudomonas*
Espèce	*Pseudomonas aeruginosa*

- **Habitat**

Les bacilles à Gram négatif du genre *Pseudomonas* sont des habitants communs se trouvant naturellement dans l'environnement, vivant dans l'eau et le sol. On les trouve aussi couramment dans les hôpitaux, en particulier dans les zones humides [20]. En outre, ils peuvent vivre en symbiose dans le tractus gastro-intestinal des humains et des animaux [21].

- **Pouvoir pathogène**

Pseudomonas aeruginosa est devenu un agent pathogène majeur, en particulier chez les patients gravement malades (brûlés, atteints de mucoviscidose ou de leucémie). Ses infections vont des infections communautaires, telles que l'otite externe et les infections respiratoires chroniques, aux infections hospitalières, telles que les infections associées aux dispositifs médicaux, les infections sanguines et les infections des voies urinaires [20].

VI.1.3.3 *Proteus mirabilis*

- **Caractères bactériologiques**

Proteus mirabilis est une bactérie à Gram négatif, caractérisée par sa capacité à vivre dans des environnements aérobies facultatifs, c'est-à-dire qu'elle peut se développer avec ou sans oxygène. Cette bactérie est très mobile et a la forme d'un bâtonnet. En outre, elle a la capacité de changer radicalement de forme, allant de longs filaments à des filaments, en passant par de petits bacilles droits [22]. La figure VI.3 illustre la morphologie de la bactérie *Proteus mirabilis* à l'échelle microscopique et macroscopique.

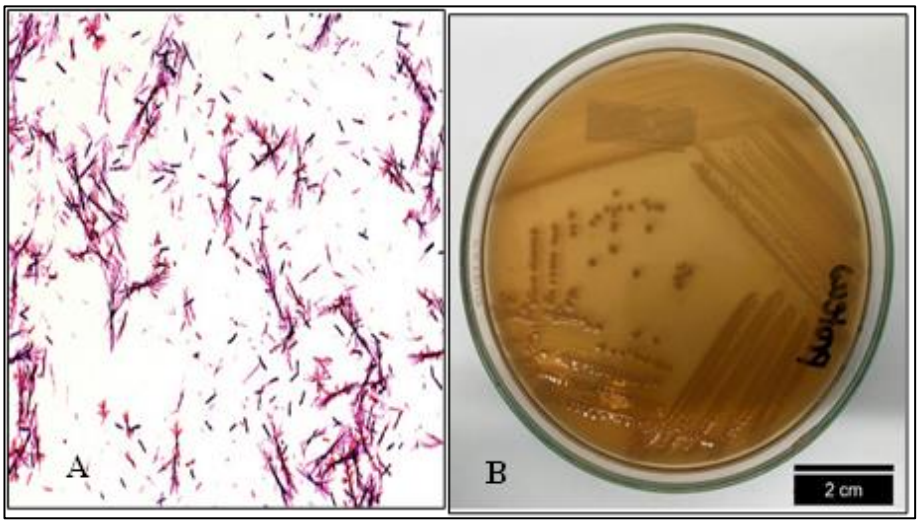

Figure VI.3 (A) visualisation Proteus mirabilis microscope [23],
(B) Aspect macroscopique de Proteus mirabilis [24].

- **Position systématique**

La classification systématique de *Proteus mirabilis* est résumée dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4 Classification de *Proteus mirabilis* [25].

Niveau taxonomique	Classification
Domaine	Bactérie
Phylum	*Protéobactérie*
Classe	*Gamma protéobactérie*
Ordre	*Entérobactéries*
Famille	*Enterobacteriacea*
Genre	*Proteus*
Espèce	*Proteus mirabilis*

- **Habitat**

La bactérie *Proteus mirabilis* vit normalement dans les intestins humains, les voies urinaires et les reins, et peut parfois coloniser la peau et la muqueuse buccale. Elle est particulièrement fréquente chez les patients qui séjournent longtemps à l'hôpital [26].

➢ **Pouvoir pathogène**

Proteus mirabilis est une bactérie opportuniste responsable principalement d'infections des voies urinaires compliquées, notamment chez les patients porteurs de cathéters. Elle peut également causer des bactériémies, des infections des plaies, des tissus mous et, plus rarement, des infections respiratoires. Son pouvoir pathogène est renforcé par des facteurs de virulence comme la production d'uréase, sa grande mobilité, et sa capacité d'adhésion aux cellules hôtes [23] .

VI.1.3.4 *Klebsiella pneumonie*

➢ **Caractères bactériologiques**

Klebsiella pneumonie est une grande bactérie gram-négative, mesurant entre 1 et 2 µm de long et environ 0,3 µm de large. Cette bactérie se caractérise par sa capacité à changer de forme, apparaissant parfois sous forme de cellules sphériques. Elles sont immobiles et enfermées dans une capsule et appartiennent à la famille des *Enterobacteriacea* [27]. La figure VI.4 illustre la morphologie de la bactérie à l'échelle microscopique et macroscopique.

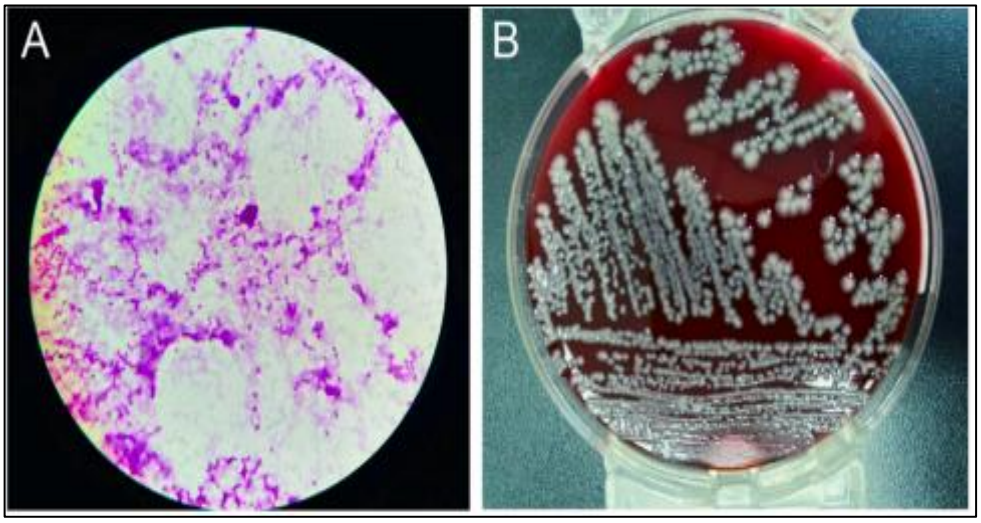

Figure VI.4 Klebsiella pneumoniae en microscopie(A) et en macroscopie (B) [28]

➢ **Position systématique**

La classification systématique de *Klebsiella pneumoniae* est présentée dans le tableau VI.5, qui résume ses principaux niveaux taxonomiques.

Tableau VI.5 Classification de *Klebsiella pneumoniae* [29]

Niveau taxonomique	Classification
Règne	Bactéries (Bacteria)
Phylum	*Proteobacteria*
Classe	*Gammaproteobacteria*
Ordre	*Enterobacterales*
Famille	*Enterobacteriaceae*
Genre	*Klebsiella*
Espèce	*Klebsiella pneumoniae*

- **Habitat**

Klebsiella pneumoniae est une bactérie très répandue qui vit naturellement en tant que bactérie commensale dans les voies gastro-intestinales et respiratoires de l'homme et de l'animal, où elle fait partie de la flore microbienne normale (ou microbiote) sans nuire à l'organisme ni lui apporter de bénéfice direct notable. Toutefois, sa présence est généralement bien contrôlée par le système immunitaire. Dans certaines conditions, notamment lorsque les défenses naturelles sont affaiblies ou compromises, *K. pneumoniae* peut devenir pathogène et provoquer des infections graves [30].

- **Pouvoir pathogène**

Klebsiella pneumonie est à l'origine de 25 % des infections spontanées, mais elle est plus fréquente dans les hôpitaux, en particulier dans les unités de soins intensifs pour adultes et enfants. L'infection est transmise par du matériel médical contaminé, comme les cathéters et les masques, ou par des mains malpropres. Ces bactéries sont plus dangereuses chez les patients immunodéprimés et recevant un traitement antibiotique. Elle est à l'origine d'une série d'infections des voies urinaires, des voies respiratoires, du foie et du sang [31,32].

VI.1.3.5 *Candida albicans*

- **Caractères bactériologiques**

Candida albicans est un champignon opportuniste dimorphique qui est l'un des pathogènes fongiques les plus courants chez l'homme. On le trouve couramment dans les plantes saines, sur la peau humaine et dans les muqueuses [33]. Ce champignon se caractérise par sa capacité à passer

d'une forme à l'autre. Une forme ronde et une forme allongée, ce qui leur permet de s'adapter à différents environnements. Ils présentent également des propriétés opportunistes, devenant pathogènes et provoquant des maladies lorsque les conditions sont favorables [34]. La figure VI.5 illustre la morphologie de champignon à l'échelle microscopique et macroscopique.

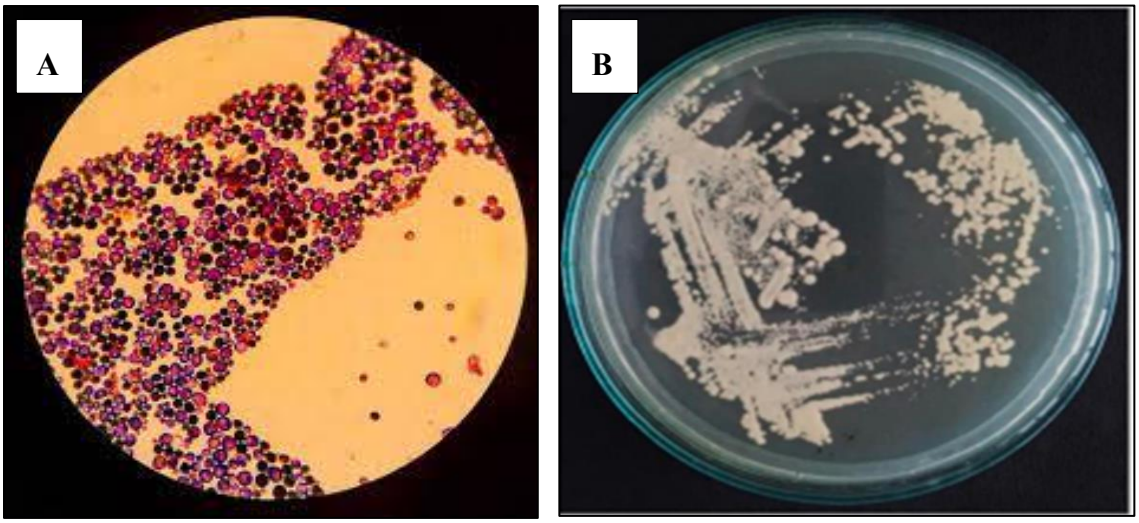

Figure VI.5 A) *Candida albicans* au microscopique [35], B) Aspect macroscopique de *candida albicans* [36].

➢ **Position systématique**

La classification taxonomique de *Candida albicans* est résumée dans le Tableau VI.6, qui présente ses principaux niveaux hiérarchiques.

Tableau VI.6 Position systématique de *Candida albicans* [37].

Niveau taxonomique	Classification
Règne	*Fungi*
Phylum	*Ascomycota*
Classe	*Saccharomycètes*
Ordre	*saccharomycètales*
Famille	*saccharomycetaceae*
Genre	*Candida*
Espèce	*Candida albicans*

- **Habitat**

Candida albicans est une levure opportuniste que l'on trouve sur la peau et dans le tractus gastro-intestinal des humains et des animaux. On la trouve principalement dans la bouche, l'œsophage, l'estomac et les intestins. Outre les organismes vivants, *Candida albicans* peut également être détecté dans des environnements externes tels que le sol, l'eau et les surfaces contaminées. Bien qu'il s'agisse généralement d'organismes symbiotiques, ils peuvent devenir pathogènes lorsque des conditions favorables sont réunies, telles qu'une immunité affaiblie ou un déséquilibre des micro-organismes [33].

- **Pouvoir pathogène**

Candida albicans est à l'origine de diverses infections, notamment la candidose. Cette dernière se divise en deux formes principales : la candidose superficielle, qui touche la peau et les muqueuses, et la candidose profonde, qui survient principalement chez les individus immunodéprimés. Sur la peau, *Candida albicans* devient pathogène, entraînant la formation de plaques érythémateuses et friables [38].

VI.1.3.6 *Escherichia coli*

- **Caractères bactériologiques**

Escherichia coli (E. Coli) appelé également bacille colique, est une bactérie à Gram négatif appartenant à la famille des *Escherichia coli*. Cette bactérie se caractérise par une forme bacilliforme aux extrémités arrondies, de 2 à 3 µm de long et de 0,5 µm de large. Son génome est constitué d'un Acide Désoxyribonucléique (ADN) circulaire double brin de 4,6 millions de paires de bases et l'ensemble du génome a été séquencé. *E. coli* se caractérise par sa capacité de multiplication rapide, avec un doublement toutes les 20 min environ à 37°C. Elle possède également de longs cils disposés en boucle, ce qui lui permet de se déplacer à une vitesse pouvant atteindre 16 µm/s [39,40]. La figure VI.6 illustre la morphologie de la bactérie *E. Coli* à l'échelle microscopique et macroscopique.

Figure VI.6 a*) Escherichia coli* sous microscope électronique [41].

b) *Escherichia coli* sur gélose Mac Conkey [42].

- **Position systématique**

Le Tableau VI.7 expose la position systématique de *Escherichia coli* selon la classification taxonomique.

Tableau VI.7 Classification *d'Escherichia coli* [43].

Niveau taxonomique	Classification
Règne	bacteria
Phylum	*Proteobacteria*
Classe	*Gammaproteobacteria*
Ordre	*Enterobacteria*
Famille	*Enterobacteriaceae*
Genre	*Eschericha*
Espèce	*Eschericha coli (E.coli)*

- **Habitat**

Les bactéries *E. coli* colonisent le tractus gastro-intestinal humain dès les premières heures de la naissance et continuent à vivre dans le côlon pendant la majeure partie de la vie d'une personne [44]. *E. coli* est le composant aérobie prédominant de la flore gastro-intestinale et agit généralement comme une bactérie symbiotique. Cependant, il peut devenir un organisme pathogène si les défenses de l'hôte sont affaiblies ou s'il acquiert des facteurs de virulence spécifiques [5] .

- **Pouvoir pathogène**

E. coli est un germe commun et potentiellement pathogène qui peut entraîner deux grands types d'infections : les infections extra-intestinales et les infections intestinales. Ces germes peuvent infecter plusieurs sites de l'organisme, tels que les intestins, les organes génitaux, les voies urinaires, la vessie, et provoquer des hépatites biliaires ou gastro-intestinales. L'*E. coli* impliqué dans cette infection est similaire à la bactérie invasive *Shigella*, se multipliant à l'intérieur des cellules et entraînant une inflammation et des diarrhées. L'infection se caractérise par la présence de sang et de globules blancs riches en mucus, ce qui renforce ses effets pathologiques sur l'organisme [45].

VI.1.3.7 *Bacillus subtilllus*

- **Caractères bactériologiques**

Bacillus subtilis est une bactérie Gram-positive aérobie, non encapsulée, caractérisée par une forme bacilliforme de 2 à 3 µm de longueur et de 0,7 à 0,8 µm de largeur. Les colonies ont une surface rugueuse et opaque de couleur blanche à jaune. Le bacille se développe à des températures comprises entre 25 et 35°C. Leur forme active se présente souvent sous la forme de spores, ce qui leur permet de survivre dans des conditions difficiles. Les bacilles possèdent des mécanismes, tels que la formation d'endospores, qui leur permettent de s'adapter à des environnements pauvres en nutriments, très acides, alcalins ou osmotiques, ainsi que de résister à l'oxydation thermique ou aux conditions de l'éthanol [46]. La figure VI.7 illustre la morphologie de la bactérie *bacillus subtillus* à l'échelle microscopique et macroscopique.

Figure VI.7 Observation microscopique après coloration de Gram révélant des bacilles Gram positifs en forme de bâtonnets (a) et aspect macroscopique des colonies de *Bacillus subtilis* sur milieu de culture (b) [46,47].

- **Position systématique**

La classification systématique de *bacillus subtillus* est résumée dans le Tableau VI.8.

Tableau VI.8 Classification de *Bacillus subtilis* [48].

Niveau taxonomique	Classification
Règne	Bacteria
Phylum	*Firmicutes*
Ordre	*Bacillales*
Famille	*Bacillaceae*
Genre	*Bacillus*
Espèce	*Bacillus subtilis*

- **Habitat**

Bacillus subtilis est une bactérie commune que l'on trouve principalement dans le sol, où elle contribue à la décomposition de la matière organique et au cycle des nutriments. On la trouve également dans la zone racinaire des plantes, où elle favorise leur croissance et les protège des maladies, et parfois dans les intestins des animaux, où elle fait partie de la flore temporaire.
Elles se caractérisent par leur capacité à former des spores, ce qui leur permet de survivre dans des environnements difficiles [49].

- **Pouvoir pathogène**

Bacillus subtilis est une bactérie non pathogène qui fait partie de la flore microbienne normale du tractus gastro-intestinal humain. Toutefois, de rares cas de pathogénicité pour l'homme ont été signalés. Par exemple, ces bactéries produisent une toxine extracellulaire connue sous le nom de *Subtilisine,* qui peut provoquer des réactions allergiques chez l'homme. Elle peut également contaminer les aliments, mais les cas d'intoxication alimentaire sont rares. En outre, des infections limitées, telles que l'endocardite chez les nourrissons et la bactériémie chez les patients dont le système immunitaire est affaibli, ont été signalées. Il convient de noter que *Bacillus subtilis* est un facteur majeur de contamination des milieux de laboratoire, ce qui fait du contrôle de son utilisation une nécessité importante [46].

VI.1.4 L'activation antibactérienne des nanoferrites spinelles

Les nanoferrites de type spinelle MFe_2O_4 représentent une classe nouvelle et prometteuse de nanomatériaux antibactériens, dont l'efficacité a été démontrée contre un large spectre de souches bactériennes, y compris des espèces résistantes aux antibiotiques [50,51]. Ces matériaux possèdent des propriétés physiques, chimiques et magnétiques exceptionnelles, ce qui leur permet d'agir sur les bactéries par des mécanismes multiples et variés. En outre, les caractéristiques uniques des bactéries, telles que leur composition génétique et leurs processus métaboliques, jouent un rôle essentiel dans la détermination de leur réaction aux nanoferrites spinelle. Leur état physiologique, qu'il s'agisse de cellules libres ou de biofilms, et leur taux de croissance influencent également la sensibilité des bactéries à ces substances. En outre, les facteurs environnementaux tels que le pH et la température sont essentiels pour déterminer l'efficacité antibactérienne des nanoferrites [51,52].

Les propriétés physiques de ces matériaux, y compris leur taille et leur forme, contribuent à renforcer ou à réduire leur activité antibactérienne. L'étude de ces facteurs est donc essentielle pour optimiser leur efficacité antibactérienne [53].

VI.1.5 Mécanismes d'actions des nanoferrites spinelles (NFs)

Les nanoferrites spinelle (NFs) possèdent une efficacité antibactérienne basée sur trois mécanismes principaux :

1. Contact avec la paroi

La nanoferrite spinelle (NFs) déstabilise la perméabilité de la membrane bactérienne par son interaction directe avec la paroi cellulaire. Ce mécanisme commence par l'entrée dans la cellule d'ions métalliques de taille nanométrique par l'intermédiaire de protéines membranaires. Lorsqu'il se lie aux cellules bactériennes, la NFs interagit avec les charges négatives des composants de la paroi cellulaire, ce qui entraîne la perforation de cette dernière. Cette perforation provoque la fuite du contenu cytoplasmique et l'échappement des composants internes de la cellule et bloque les canaux de transport, empêchant l'échange de substances essentielles entre la cellule et son environnement [54]. De plus, l'efficacité de ce processus dépend de la taille des nanoparticules : les petites particules sont plus à même de pénétrer facilement la paroi, tandis que les grandes particules offrent une plus grande surface qui favorise l'adhésion grâce à des forces physiques telles que les forces de van der Waals. Une fois à l'intérieur de la cellule, les particules induisent une ionisation interne qui endommage les structures internes, entraînant finalement la mort de la cellule [55].

2. Génération des espèces oxydantes réactives (ROS)

Lorsque les nanoferrites-spinelle interagissent avec des fluides biologiques, des espèces réactives de l'oxygène (ROS) sont générées, qui sont des mécanismes clés dans la réalisation de l'activité antibactérienne des nanoparticules. Ces ROS comprennent des réctives à courte durée de vie telles que les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyles ($^{\bullet}HO$) et l'oxygène singulet ($^1O_2$) [56,57]. Ces molécules se caractérisent par leur grande réactivité, ce qui les rend capables de provoquer des effets destructeurs dans les cellules bactériennes, dont les plus importants sont :

- Dommages aux membranes cellulaires suite à la peroxydation des lipides, ce qui entraîne une déstabilisation de la cellule.
- L'oxydation des protéines qui entraîne la perturbation des fonctions enzymatiques de base de la cellule.
- L'endommagement du matériel génétique (ADN) qui entrave la réplication des gènes et affecte les fonctions génomiques.

En outre, les effets des ROS s'étendent à l'endommagement du peptidoglycane, le principal composant de la paroi cellulaire bactérienne, ainsi qu'à la destruction de l'ARN et des ribosomes. Ils inhibent également des processus vitaux au sein de la cellule, tels que la transcription, la

traduction, l'activité enzymatique et la perturbation de la chaîne de transport d'électrons, ce qui conduit finalement à la mort de la cellule [58].

3. L'inactivation des protéines et destruction de l'ADN

Les enzymes sont des molécules essentielles dans les processus biologiques, contenant des groupes fonctionnels importants tels que les groupes thiols (-SH) présents dans les acides aminés comme la cystéine. Lorsque des atomes de métal pénètrent dans la cellule, ils ont tendance à interagir avec les groupes thiols, ce qui a pour effet de lier les métaux à ces groupes. Cette liaison entraîne une modification de la structure tridimensionnelle des enzymes, perturbant leurs fonctions vitales. L'inactivation des enzymes entraîne l'arrêt des processus biochimiques essentiels de la cellule, ce qui a un impact négatif sur sa longévité. En outre, les ions métalliques peuvent se lier aux paires de bases azotées, telles que la pyrimidine et la purine, perturbant ainsi les liaisons hydrogènes qui lient les doubles brins d'ADN. Des études ont également montré que les ions métalliques ont une forte propension à se lier aux molécules d'ADN une fois qu'ils pénètrent dans la cellule, ce qui a des effets néfastes sur la structure génétique et les fonctions biologiques de la cellule [59,60]. La (figure VI.8) illustre le mécanisme d'action des nanoferrites spinelles sur les bactéries.

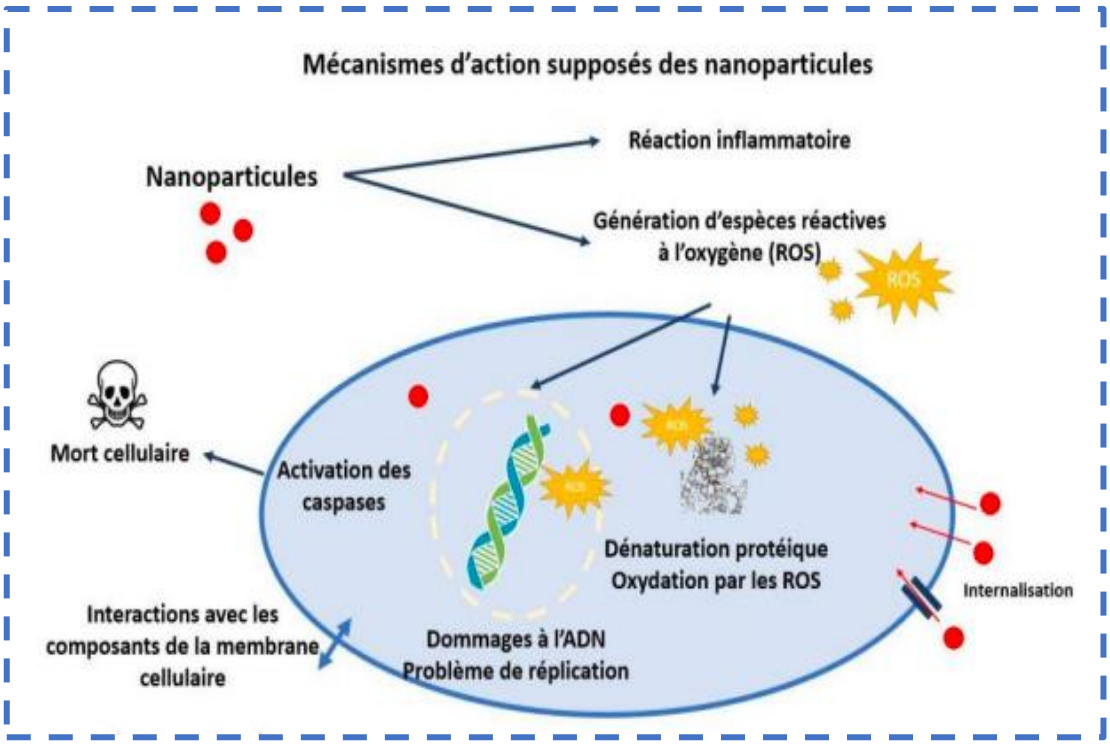

Figure VI.8 Mécanismes d'action supposés des (NFs) [61].

VI.1.6 Les facteurs influençant l'activité antibactérienne

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules, telles que la taille, la charge, le potentiel zêta, la surface et la structure cristalline, jouent un rôle essentiel dans leur interaction avec les cellules bactériennes. Les conditions environnementales, le type de souche bactérienne et la durée d'exposition affectent également de manière significative leur efficacité antibactérienne. Des études suggèrent que la surface et l'énergie élevées des nanoparticules renforcent leur activité, mais qu'elles peuvent provoquer une agrégation qui réduit leur efficacité. Il est donc nécessaire d'étudier les facteurs affectant leur activité antibactérienne afin d'optimiser leurs performances et d'étendre leur utilisation [62].

- **La taille**

La taille est un facteur clé qui influence l'interaction des nanoparticules avec les cellules bactériennes. Les nanoparticules plus petites ont une plus grande surface, ce qui renforce l'interaction avec la membrane de la cellule bactérienne et leur permet de la pénétrer [63]. Cependant, la taille n'est pas le seul facteur déterminant. Par exemple, les nanoparticules de $Mg(OH)_2$ ont montré que les plus petites étaient moins efficaces pour l'activité antibactérienne [64].

- **Forme**

La forme a un impact significatif sur l'activité antibactérienne. Par exemple, il a été démontré que les nanoparticules de ZnO en forme de pyramide ont une activité antibactérienne plus forte que celles en forme de boules ou de plaques, en raison de l'interaction particulière entre les particules et les enzymes bactériennes [65,66]. Les nanoparticules d'argent en forme de cube présentent également une activité plus forte que les sphères ou les fils [67,68].

- **Rugosité**

Malgré les nombreuses recherches consacrées à l'effet des propriétés physicochimiques des nanoparticules sur les bactéries, l'impact de la rugosité de surface reste encore insuffisamment étudié. Des travaux ont rapporté que les nanoparticules présentant une surface rugueuse possèdent une capacité accrue d'adsorption des protéines bactériennes, ce qui peut entraîner une diminution de l'adhésion cellulaire et, par conséquent, une amélioration de l'efficacité antimicrobienne [69,70] .

- **Potentiel zêta**

Le potentiel zêta, reflet de la charge de surface des nanoparticules en suspension, joue un rôle déterminant dans leur stabilité et leurs interactions avec les bactéries. Les nanoparticules cationiques interagissent plus facilement avec les membranes bactériennes anioniques, favorisant leur adhésion et leur activité antimicrobienne. En revanche, les nanoparticules anioniques présentent généralement une adhésion plus faible ; néanmoins, une activité antibactérienne peut être observée à forte concentration.[71–74].

- **Environnement**

Le milieu environnant, comme la température et le pH, influence grandement l'activité antibactérienne. Par exemple, des températures élevées peuvent augmenter la production de radicaux libres dans les nanoparticules de ZnO, renforçant ainsi leur capacité antibactérienne [75]. Un pH plus faible accélère également la vitesse de dégradation des nanoparticules, ce qui améliore leur activité antibactérienne [76].

VI.1.7 Evaluation de l'activité antibactérienne des nanoferrites spinelles de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Dans cette étude, nous avons évalué l'activité antibactérienne des nanoparticules de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ avec x= 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1, en nous concentrant sur l'effet du remplacement des ions magnésium par des ions cobalt sur l'efficacité de ces particules. Nous avons utilisé deux méthodes d'évaluation : la première est qualitative via une technique de diffusion sur disque, où les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés, et la seconde est quantitative pour déterminer la concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration minimale bactéricide (CMB) de chaque formulation.

L'efficacité des nanoparticules a été testée contre les souches bactériennes précédemment décrites : *Candida albicans, Proteus mirabilis, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumoniae, et Bacillus subtilis*.

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) a été utilisé comme solvant de référence pour s'assurer que les effets étaient causés par les nanoparticules elles-mêmes. Les résultats de l'activité antibactérienne des nanoparticules exprimées par les diamètres des zones d'inhibition en mm sont résumés dans le tableau VI.9 et la figure VI.9

Tableau VI.9 Diamètres des zones d'inhibition (ZOI) en mm des nanoparticules synthétisées vis-à-vis des bactéries étudiées.

Nanoparticules / **Micro-organismes**	**Zones d'inhibition en mm**						
	Type	**$CoFe_2O_4$**	**$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$**	**$Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$**	**$Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$**	**$Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$**	**$MgFe_2O_4$**
Candida albicans	Levure	14	15	15	15	16	**18**
Proteus mirabilis	Gram (-)	13	15	15	16	17	**17**
Escherichia coli	Gram (-)	12	14	13	13	14	**17**
Pseudomonas aeruginosa	Gram (-)	14	15	15	17	19	**19**
Klebsiella pneumoniae	Gram (-)	12	14	15	15	14	**17**
Staphylococcus aureus	Gram (+)	15	16	14	16	18	**20**
Bacillus subtilis	Gram (+)	14	14	17	13	18	**25**

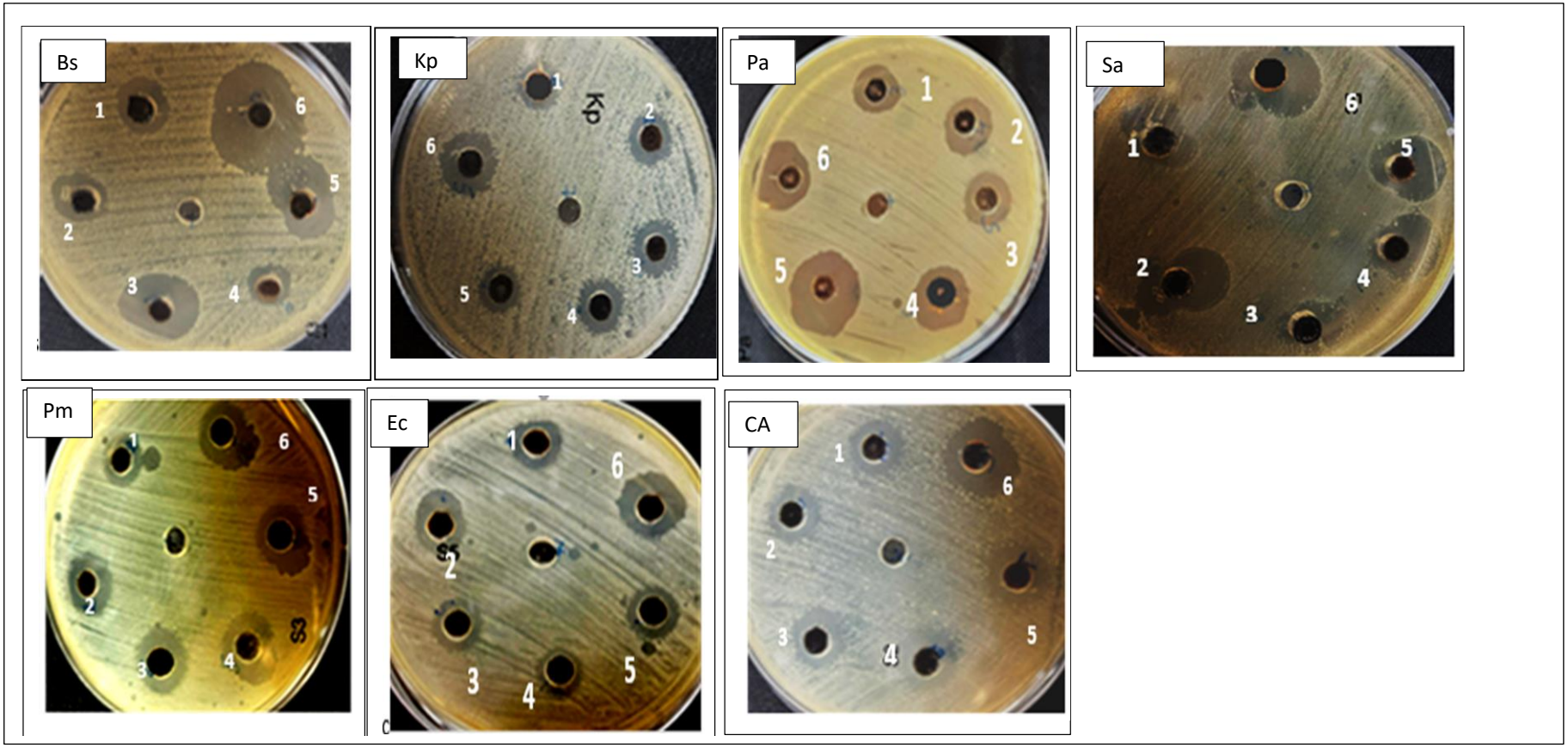

Figure VI.9 Activité antibactérienne des banoparticules $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ vis-à-vis des germes : Candida albicans (CA) ; Staphylococcus aureus (Sa), Proteus mirabilis (Pm), Pseudomonas aeruginosa (Pa) ; E coli (Ec) ; Klebsiella pneumoniae (Kp) ; Bacillus subtilus (Bs).

1: $CoFe_2O_4$, 2: $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, 3: $Mg_{0,375}Co_{0,625}Fe_2O_4$, 4: $Mg_{0,625}Co_{0,375}Fe_2O_4$, 5: $Mg_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$, 6: $MgFe_2O_4$ et témoin 7 (DMSO).

D'après ces résultats, on remarque qu'en générale les NPs de $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ exercent un pouvoir antibactérien remarquable avec tous les germes testés dont les diamètres des zones d'inhibition ZOI variaient entre 12-25mm. Cette activité diffère d'une bactérie à une autre, l'efficacité antibactérienne des nanoparticules de ferrite de cobalt ou de magnésium s'est avérée optimale contre les bactéries Gram-positive, *Bacillus subtillus* et *Staphyloccocus aureus.* Leurs effets sur les bactéries Gram-négative à savoir *E. coli, K. pneumonia, Proteus mirabilis, et pseudomonas aeruginosa* reste aussi important avec des zones d'inhibition dont le diamètre varie entre 12mm et 19 mm.

Ces résultats concordent avec ceux trouvés par Rashmi P. Sharma 2019 [77] et Jameel M. A. Sulaiman, 2021 [78]. L'activité des nanoparticules dépend directement de la souche bactérienne, c'est-à-dire des bactéries gram positives et gram négative, car leur paroi cellulaire est différente [79] .

Dans notre étude, nous avons observé que le pouvoir antibactérien le plus élevé a été obtenu avec *Bacillus subtilis* avec une zone d'inhibition (ZOI) de 25 mm de diamètre en utilisant $MgFe_2O_4$.

Pour l'ensemble des bactéries testées, la zone d'inhibition de la ferrite de cobalt dopée au magnésium est plus large que celle des nanoparticules de ferrite de cobalt pures, particulièrement lorsque la concentration en magnésium est augmentée. Le Diméthylsulfoxyde (DMSO) reste inactif vis-à-vis de la majorité des souches étudiées (figure VI.9). De même, Gingasu et al [80] ont montré que le DMSO ne présente aucune activité contre les organismes testés sauf pour *Escherichia coli* où une inhibition partielle de sa croissance a été enregistrée. La bonne activité antibactérienne des nanoparticules non dopées $CoFe_2O_4$ (12-16mm) peut être due à leurs magnétisme élevé, qui, lors de l'interaction avec les germes, s'est révélé très efficace. La magnétisation de saturation (Ms), qui représente l'aimantation maximale qu'un matériau magnétique peut acquérir sous un champ magnétique appliqué, a été mesurée pour l'ensemble des échantillons. On observe une augmentation significative et systématique de cette magnétisation de saturation avec la concentration en cobalt (x). Sa valeur passe ainsi de 28,99 emu/g pour la composition sans cobalt (x = 0) à 59,25 emu/g pour la ferrite de cobalt pur (x = 1).

L'analyse par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) montre comment le remplacement partiel du cobalt par le magnésium dans la ferrite de cobalt $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ affecte les propriétés magnétiques [81,82]. Le cobalt (Co) renforce les propriétés magnétiques, tandis que le magnésium (Mg) les réduit, car il est non magnétique.

La valeur de saturation magnétique plus élevée des ferrites de cobalt entraîne la rupture de la membrane cellulaire, ce qui entraîne une modification de la perméabilité de la membrane et donc une dégradation des enzymes, et par conséquent la mort des bactéries [83–85].

La phase des nanoparticules magnétiques a également joué un rôle important dans l'activité antibactérienne. Récemment, les propriétés bactéricides des NPs en fonction de leur taille et de leur forme ont été étudiées [86,87], ce qui a suscité un intérêt croissant pour la méthode de synthèse des NP car elle joue un rôle important dans la détermination des propriétés physicochimiques des NPs. La capacité antibactérienne des $CoFe_2O_4$ s'est accentué avec l'augmentation de la concentration de substitution du magnésium pour l'ensemble des germes étudiés. Cela signifie qu'avec une teneur élevée en magnésium (x diminue), le matériau $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ exhibe des propriétés antibactériennes fortes, caractérisées par des zones d'inhibitions dont le diamètre est important. Les NPs de $MgFe_2O_4$ (x=0) ont engendré le pouvoir antibactérien le plus prononcé avec toutes les souches étudiées par rapport aux autres NPs. Nos résultats sont bien étayés par des études antérieures qui indiquent que le dopage des ferrites spinelles par des métaux de transition (Co dans notre étude) peut améliorer leurs propriétés antibactériennes [87,88]. Il n'est pas surprenant que le magnésium soit généralement associé à des effets positifs sur les cellules microbiennes. Toutefois, il semble qu'à des doses élevées, les ions magnésium deviennent nocifs pour les cellules procaryotes et peuvent donc affecter négativement d'importants processus cellulaires [89–92]. D'après Kaur et al [93], la concentration de dopant a un effet majeur sur l'efficacité antibactérienne des échantillons préparés. L'augmentation de ZOI indique qu'en augmentant la concentration de Mg, l'activité antibactérienne augmente, induisant un taux élevé de génération d'espèces d'oxygène de surface qui entraînent la mort des bactéries [94]. Bien que des progrès aient été réalisés dans l'étude de l'effet des ions magnésium sur différents micro-organismes, la manière dont ces ions vitaux affectent les processus cellulaires des cellules microbiennes n'est toujours pas claire [95]. L'activité antibactérienne observée pourrait être attribuée à la taille nanométrique des échantillons. En effet, les ferrites de petite taille présentent une grande surface spécifique et une meilleure interaction avec les membranes bactériennes, ce qui favorise leur efficacité antimicrobienne. Cette propriété a suscité un intérêt croissant pour leur utilisation dans des applications biomédicales [79]. Dans cette étude, les tailles cristallines des échantillons varient de 29 nm (pour x = 0) à 67 nm (pour x = 1), ce qui pourrait expliquer les variations d'activité biologique en fonction de la composition. D'après nos résultats, l'activité antibactérienne des échantillons semble

étroitement liée à la fois à la taille des particules et à la teneur en magnésium. En effet, une amélioration progressive de l'effet antimicrobien a été observée avec l'augmentation de la concentration en magnésium. Ce comportement peut être attribué à la double influence de la composition chimique et des dimensions nanométriques : il est bien établi que, dans le domaine nanométrique, l'efficacité bactéricide est fortement influencée par la taille des particules, ainsi que par la nature et la proportion des éléments dopants. Plusieurs études confirment que les particules de petite taille présentent une activité bactéricide plus prononcée que les particules plus grosses [96]. Par exemple, Yamamoto et al [88] ont souligné que la réduction de la taille des cristallites renforce l'activité antimicrobienne, ce qui peut être corrélé à une augmentation de la surface spécifique et à une meilleure interaction avec les membranes cellulaires. Par ailleurs, Jonsson et al [39] ont montré que la diminution de la taille cristalline s'accompagne d'une augmentation de la coercivité du matériau, paramètre pouvant également influencer les interactions avec les cellules bactériennes.

Dans notre travail, on observe que les valeurs de coercivité augmentent avec l'augmentation de la taille des cristallites. Les valeurs varient de 445,34 Oe (lorsque x = 0) à1169,29 Oe (lorsque x = 1).

La diminution de la valeur de coercivité peut être attribuée au fait que l'énergie de surface augmente avec la diminution de la taille. Lorsque la taille des cristallites diminue, il y a plus d'espace à la surface pour les particules, ce qui renforce les effets de surface et leur anisotropie [97]. Dans une étude rapportée par Vishwakarma et al 2022 [98] sur les NPs de $CoFe_2O_4$, ils ont montré que la porosité des nanomatériaux est une propriété importante. Les nanomatériaux microporeux, mésoporeux et macroporeux sont couramment utilisés pour des applications biomédicales en raison de leur surface élevée qui permet d'améliorer les propriétés d'absorption et d'adsorption des matériaux et donc d'améliorer l'adhésion cellulaire [99].

Parmi les différents mécanismes antibactériens proposés pour les nanostructures, plusieurs études rapportent que l'action des nanoparticules d'oxydes métalliques pourrait être médiée, en partie, par la génération de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou d'anions superoxyde ($O_2^{\bullet-}$). Ces espèces, déjà mentionnées comme faisant partie des espèces réactives de l'oxygène (ROS), jouent un rôle clé dans les interactions avec les membranes bactériennes. Les ROS désignent un ensemble d'espèces oxygénées partiellement réduites, comprenant notamment les peroxydes et les radicaux libres, susceptibles de provoquer des dommages oxydatifs aux cellules microbiennes [100,101].

Ce mécanisme est particulièrement prononcé dans le cas des nanoparticules de ferrite. En milieu aqueux, les ions ferreux (Fe^{2+}) libérés de la nanoparticule peuvent réagir avec l'oxygène dissous selon une réaction de type Fenton, conduisant à la formation primaire de peroxyde d'hydrogène. Par la suite, le H_2O_2 produit peut à son tour être réduit par d'autres ions Fe^{2+} via la réaction de Fenton classique, générant des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) hautement réactifs selon la stœchiométrie :
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^-$. Ces radicaux hydroxyles sont les principaux responsables d'un stress oxydatif intracellulaire sévère, provoquant la dépolymérisation des polysaccharides, des cassures de l'ADN et, finalement, la mort cellulaire par nécrose [102,103]. En parallèle, Aditya et al [104] ont rapporté que la dénaturation des protéines bactériennes sous l'effet du stress oxydatif entraîne une inhibition de la croissance ou la mort cellulaire. Cette activité antibactérienne se traduit également par la libération d'adénine et de protéines intracellulaires, conséquence directe de la lyse membranaire, comme l'ont expliqué Nanda et al [105]. Ainsi, les effets conjugués de la taille nanométrique, de la libération d'ions métalliques et de la génération d'espèces réactives de l'oxygène confèrent aux nanoparticules de $MgFe_2O_4$ une efficacité antibactérienne notable. La présente étude met en évidence leur potentiel en tant qu'agents antibactériens prometteurs, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications dans le domaine de la désinfection et du traitement antimicrobien. Par ailleurs, ces résultats suggèrent que d'autres ferrites, notamment sous forme de structures composites ou dopées, pourraient être explorés dans le même objectif, offrant de nouvelles perspectives dans le développement de matériaux antimicrobiens innovants.

VI.1.8 Détermination du pouvoir antibactérien des nanoferrites

Compte tenu de leur efficacité démontrée contre les souches bactériennes, il devient essentiel de mieux caractériser la nature de l'action antibactérienne exercée par les nanoparticules de $MgFe_2O_4$. Pour cela, une distinction claire entre une activité bactéricide (élimination des bactéries) et une activité bactériostatique (inhibition de la croissance bactérienne) est requise. Cette distinction repose sur l'analyse du rapport $\frac{concentration\ minimale\ bactéricide\ (CMB)}{concentration\ minimale\ inhibitrice\ (CMI)}$, un critère couramment utilisé pour évaluer le pouvoir antibactérien d'une substance. Ce rapport fournit des indications précieuses sur le mode d'action de la substance testée. Lorsqu'il est inférieur ou égal à 2, la substance est considérée comme bactéricide, ce qui signifie qu'elle est capable d'éliminer complètement les bactéries. En revanche, un rapport supérieur à 2 indique un effet bactériostatique, c'est-à-dire que la substance empêche la

multiplication des bactéries sans provoquer leur destruction totale. Cette approche permet donc d'évaluer plus précisément l'efficacité antimicrobienne des nanoferrites, en distinguant leur capacité à tuer ou simplement inhiber les micro-organismes cibles [106].

À la lumière des résultats précédents, qui ont mis en évidence une activité inhibitrice élevée des nanoparticules de $MgFe_2O_4$ vis-à-vis de plusieurs souches bactériennes, il a été jugé pertinent de quantifier plus précisément cette action en déterminant leur concentration minimale inhibitrice (CMI). La CMI correspond à la plus faible concentration de la substance antimicrobienne capable d'empêcher visiblement la croissance d'un micro-organisme après incubation. Cette valeur constitue un indicateur clé pour évaluer le potentiel antimicrobien d'un matériau, en particulier lorsqu'il s'agit de comparer l'efficacité entre différentes nanoparticules ou formulations.

Les valeurs de CMI obtenues dans le cadre de cette étude sont présentées dans le tableau VI.10 et illustrées dans la figure VI.10, permettant ainsi une lecture comparative plus aisée entre les différentes souches microbiennes testées.

Tableau VI.10 Concentration minimale inhibitrice (CMI) des nanoparticules de $MgFe_2O_4$ vis-à-vis des différentes souches microbiennes investies

Micro-organismes testés	CMI (mg mL^{-1})
Staphylococcus aureus	0,3125
Bacillus subtilis	0,3125
Candida albicans	0,625
Pseudomonas aeruginosa	0,625
Proteus mirabilis	0,625
Escherichia coli	1,25
Klebsiella pneumoniae	1,25

Les valeurs de la CMI obtenues pour les nanoparticules de $MgFe_2O_4$ révèlent une activité antibactérienne dose-dépendante, variable selon les souches microbiennes testées. Les plus faibles concentrations inhibitrices ont été observées contre les souches Gram-positives *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis* (CMI = 0,3125 mg/mL), indiquant une forte sensibilité de ces bactéries aux

nanoparticules. Cela pourrait s'expliquer par la structure plus simple de leur paroi cellulaire, moins efficace pour se défendre contre les nanoparticules métalliques. À l'inverse, les souches Gram-négatives *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae* ont présenté une résistance plus élevée (CMI = 1,25 mg/mL). Cette différence est probablement liée à la présence de leur membrane externe lipopolysaccharidique, qui agit comme une barrière supplémentaire contre la pénétration des agents antimicrobiens.

Les levures et autres bactéries Gram-négatives comme *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* et *Candida albicans* ont montré une sensibilité intermédiaire (CMI = 0,625 mg/mL), ce qui confirme l'effet antimicrobien modéré mais significatif du $MgFe_2O_4$ à cette concentration.

Ces résultats suggèrent que les nanoparticules de $MgFe_2O_4$ possèdent un large spectre d'action antimicrobienne, avec une efficacité plus marquée sur les bactéries Gram-positives. Cette différence de sensibilité constitue un argument en faveur de leur utilisation ciblée dans des applications biomédicales, notamment pour prévenir les infections à Gram-positives multirésistantes.

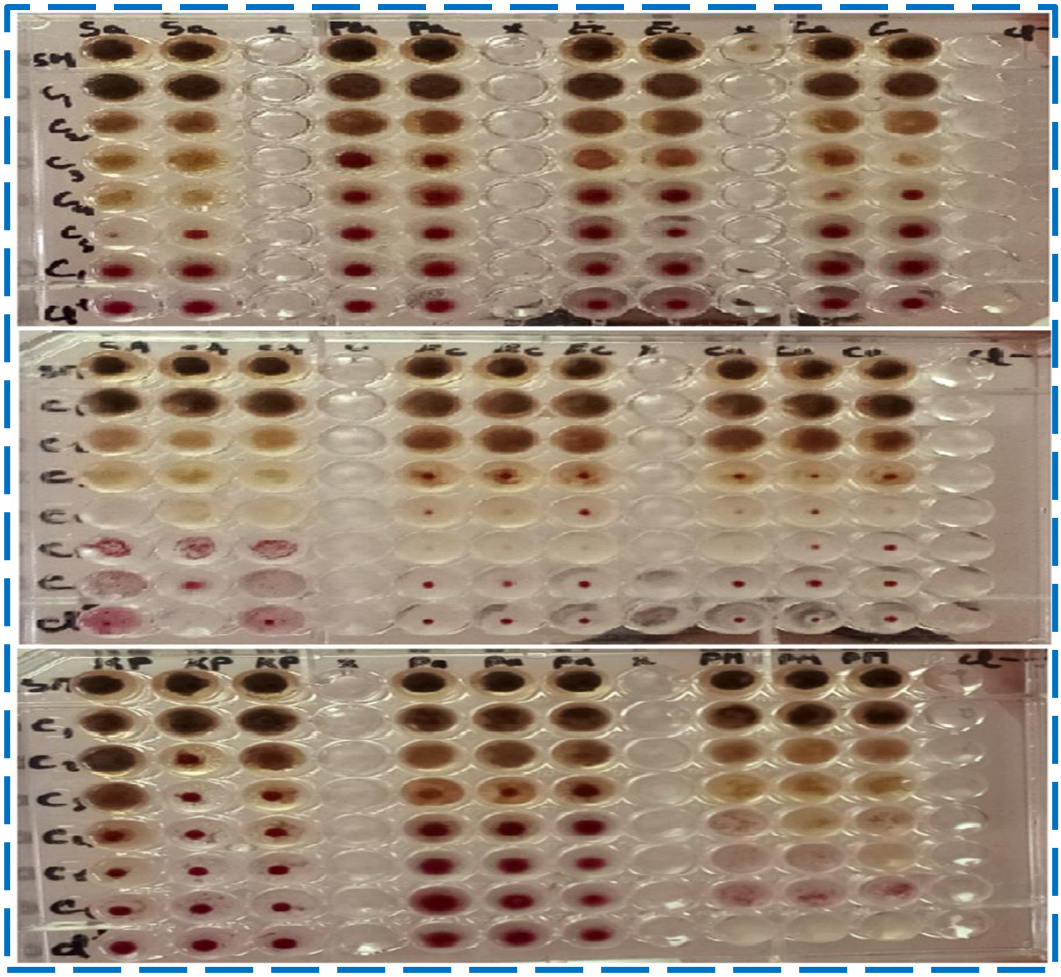

Figure VI.10 les CMIs des NPs de $MgFe_2O_4$ obtenus par la méthode des puits. Pa: Pseudomonas aeruginosa, Ec: Escherichia coli, Sa: Staphylococcus aureus Ca: candida albicans, KP: Klebsiella, PM : Proteus mirabilis. Concentration (SM:5/C_1: 2,5/C_2: 1,25/C_4: 0,625/C_6 :0,3125/C_7: 0,156 mg/ml), CL^-: test negative, CL^+: test positive

Chapitre VI : Évaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

Les CMB des nanoparticules de $MgFe_2O_4$ à différentes concentrations contre tous les germes ainsi que leur pouvoir antibactérien ont été déterminées. Les résultats sont présentés et illustrés dans la figure VI.11 et tableau VI.11.

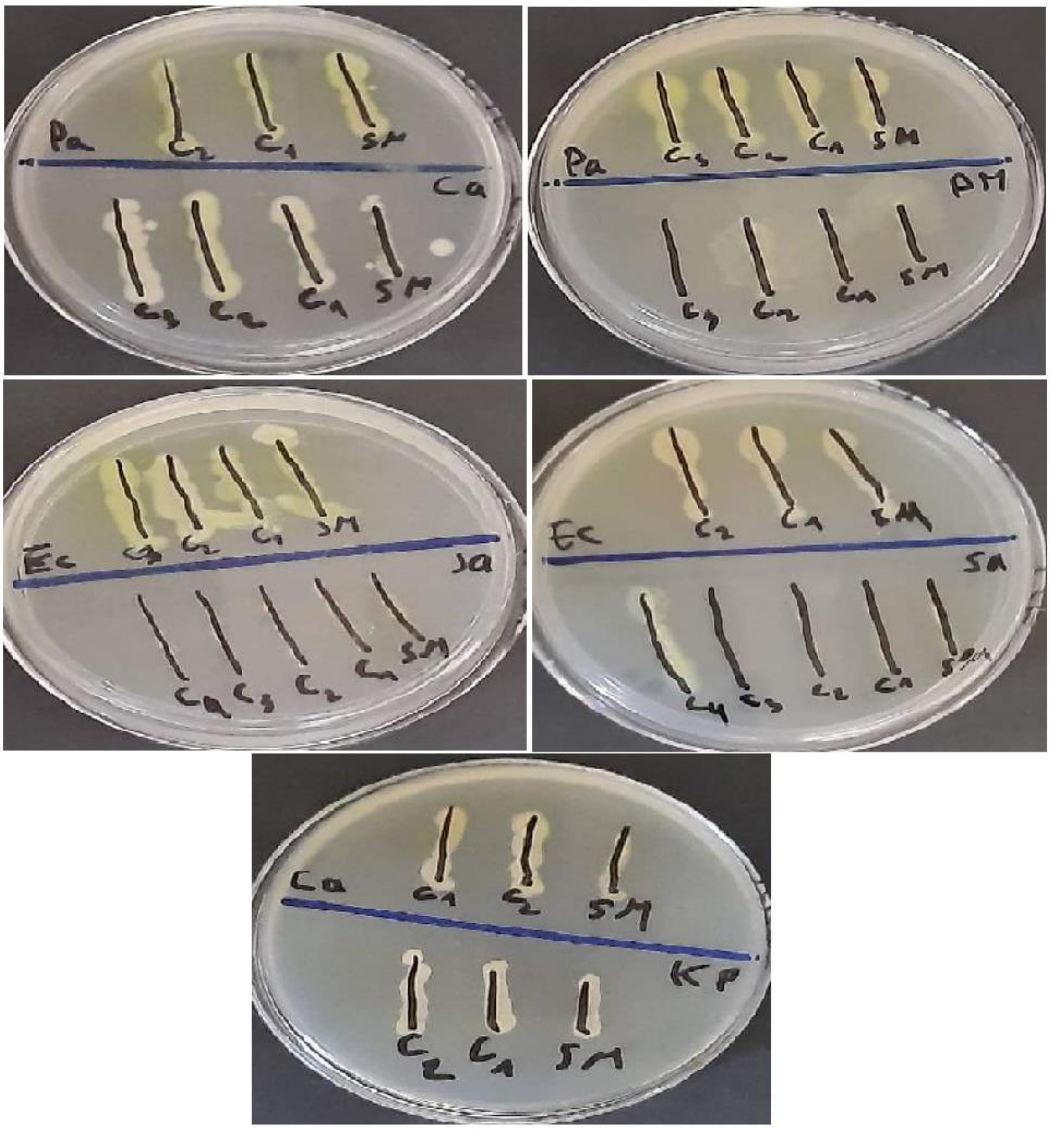

Figure VI.11 Les CMB des NPs de.*$MgFe_2O_4$,* PM : *Proteus mirabilis.* (SM:5; C_1: 2,5 mg/mL; C_2:1,25 mg/mL; C_4: 0,625 mg/mL; C_6: 0,3125 mg/mL; C_7: 0,156 mg/mL), CL^-: test négatif, CL^+: test positif.

Tableau VI.11 Concentration minimale inhibitrice (CMI) et bactéricide (CMB) des NPs de $MgFe_2O_4$

Bactérie	CMI (mg/mL)	CMB (mg/mL)	CMB/CMI	Effet bactérien
Escherichia coli	1,25	al	-	Bactériostatique
Bacillus subtilis	0,3125	0,3125	1	Bactéricide
Staphylococcus aureus	0,3125	0,3125	1	Bactéricide
Candida albicans	0,625	al	-	Bactériostatique
Pseudomonas aeruginosa	0,625	al	-	Bactériostatique
Proteus mirabilis	0,625	0,625	1	Bactéricide
Klebsiella pneumoniae	1,25	al	-	Bactériostatique

al : les bactéries se développent à toutes les concentrations testées.

La comparaison entre les valeurs de CMI et CMB permet de distinguer les effets bactériostatiques des effets bactéricides. D'après Fauchère et al. (2002) [106], un effet est considéré bactéricide lorsque le rapport CMB/CMI ≤ 2, et bactériostatique lorsque ce rapport est > 2 ou que la CMB est non atteinte. Les résultats montrent clairement que les nanoparticules de $MgFe_2O_4$ exercent un effet bactéricide contre *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* et *Proteus mirabilis*, avec un rapport CMB/CMI égal à 1. Ces germes sont éliminés à la même concentration que celle inhibant leur croissance, indiquant une efficacité directe et létale des NPs. En revanche, pour *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Candida albicans*, seule une inhibition de croissance a été observée sans effet bactéricide mesurable (CMB non atteinte, même à forte concentration), ce qui suggère une action bactériostatique. Ces différences peuvent être attribuées à la nature de la paroi cellulaire des micro-organismes. Les bactéries Gram-positives (comme *B. subtilis* et *S. aureus*) sont souvent plus sensibles à l'action des nanoparticules en raison de l'absence de membrane externe, contrairement aux bactéries Gram-négatives qui possèdent une membrane lipopolysaccharidique protectrice. Ainsi, les nanoparticules de $MgFe_2O_4$ présentent un effet antibactérien sélectif, plus marqué contre les bactéries Gram-positives et certaines souches Gram-négatives sensibles, ouvrant des perspectives d'applications ciblées dans le domaine biomédical, la désinfection de surfaces ou le traitement d'eaux contaminées.

VI.2 Etude de l'activité antioxydante

VI.2.1 Le stress oxydatif

Le stress oxydatif, également appelé stress oxydant, est un état causé par un déséquilibre entre la production de radicaux libres et la capacité antioxydante de l'organisme. Lorsque la production de radicaux libres dépasse la capacité de l'organisme à les traiter, les cellules et les tissus subissent des dommages qui peuvent être irréparables [107]. Dans des conditions normales, les radicaux libres, tels que les espèces réactives de l'oxygène (ROS), sont une partie essentielle des processus biologiques, produits à la suite des réactions métaboliques et de la consommation d'oxygène dans les organismes vivants. Cependant, les cellules disposent de mécanismes de défense intégrés pour traiter ces radicaux nocifs et minimiser leurs effets grâce à des antioxydants naturels tels que les vitamines (vitamines C et E), les enzymes (catalase et glutathion peroxydase) et les oligo-éléments (sélénium et zinc) [108]. Cependant, le stress oxydatif devient un véritable problème lorsque les radicaux libres dépassent la capacité de l'organisme à les combattre, soit en raison d'une surproduction due à des facteurs externes tels que la pollution, le tabagisme et les radiations, soit en raison d'un manque d'antioxydants qui aident à maintenir l'homéostasie. Dans ce cas, une série de réactions néfastes commence, notamment l'oxydation des protéines, les dommages à l'ADN et la dégradation des lipides dans les membranes cellulaires. Ces réactions contribuent au développement de nombreuses maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires, le diabète et le cancer [109]. Ces maladies sont plus prononcées avec l'âge, car l'activité de défense antioxydante de l'organisme est affaiblie [110]

VI.2.2 Les radicaux libres

Les radicaux libres sont des molécules, des atomes ou des ions qui contiennent un électron non apparié dans leur enveloppe externe, ce qui leur confère une activité chimique élevée et une instabilité qui les rend très réactifs à leur environnement [111]. Ces radicaux cherchent à se stabiliser en gagnant un électron supplémentaire auprès de molécules stables voisines, mais ce faisant, ils convertissent ces molécules en nouveaux radicaux libres, entraînant des réactions en chaîne qui peuvent causer de graves dommages [112]. Ces espèces chimiques ont une demi-vie très courte en raison de leur forte activité, et leurs réactions conduisent à une réaction en chaîne qui ne peut être arrêtée que lorsque les radicaux libres se rencontrent et réagissent entre eux pour atteindre l'équilibre [113].

Chapitre VI : Évaluation du potentiel biologique des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

Dans les systèmes biologiques, les radicaux libres réagissent avec les composants cellulaires clés, notamment les lipides, les protéines et les acides nucléiques, ce qui entraîne la dégradation des fonctions biologiques. L'une des réactions les plus connues est le processus de peroxydation lipidique qui entraîne la destruction des membranes cellulaires et de graves troubles structurels et fonctionnels [114]. La figure VI.12 illustre les atteintes ciblées provoquées par les radicaux libres.

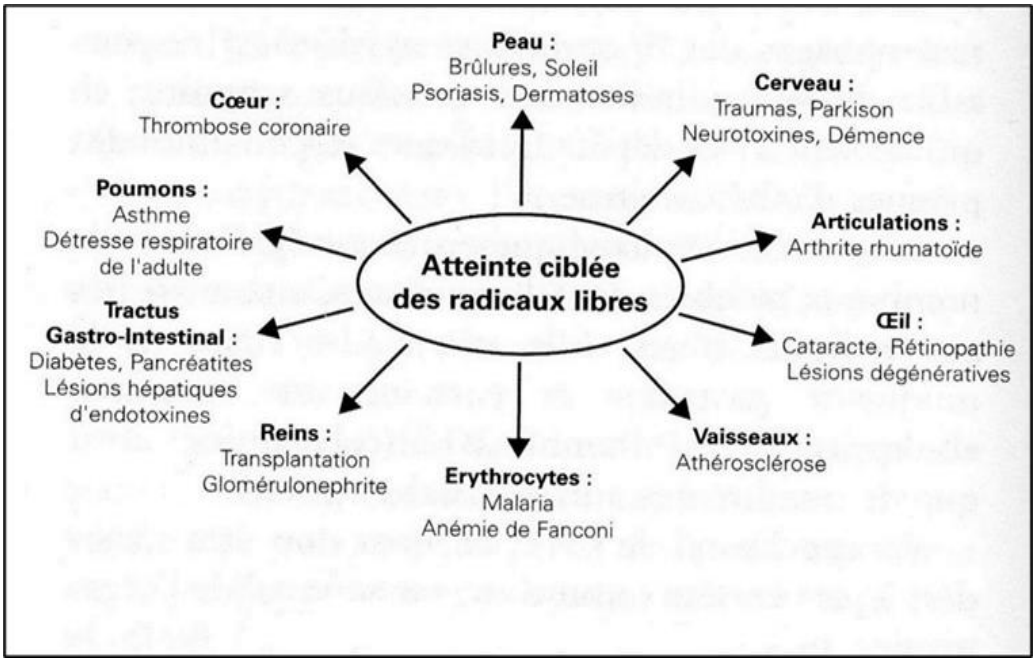

Figure VI.12 Atteintes ciblées des radicaux libres [111]

Les radicaux libres proviennent de deux sources principales (Figure VI.13) :

1. **Les sources endogènes (Endogènes)**

Ils sont produits dans l'organisme par les activités biologiques normales, telles que la respiration cellulaire et la production d'énergie.

2. **Sources externes (Exogènes)**

Elles comprennent l'exposition à des radiations telles que les rayons ultraviolets et les rayons X, les polluants atmosphériques, la fumée de cigarette et certains composés chimiques nocifs [115].

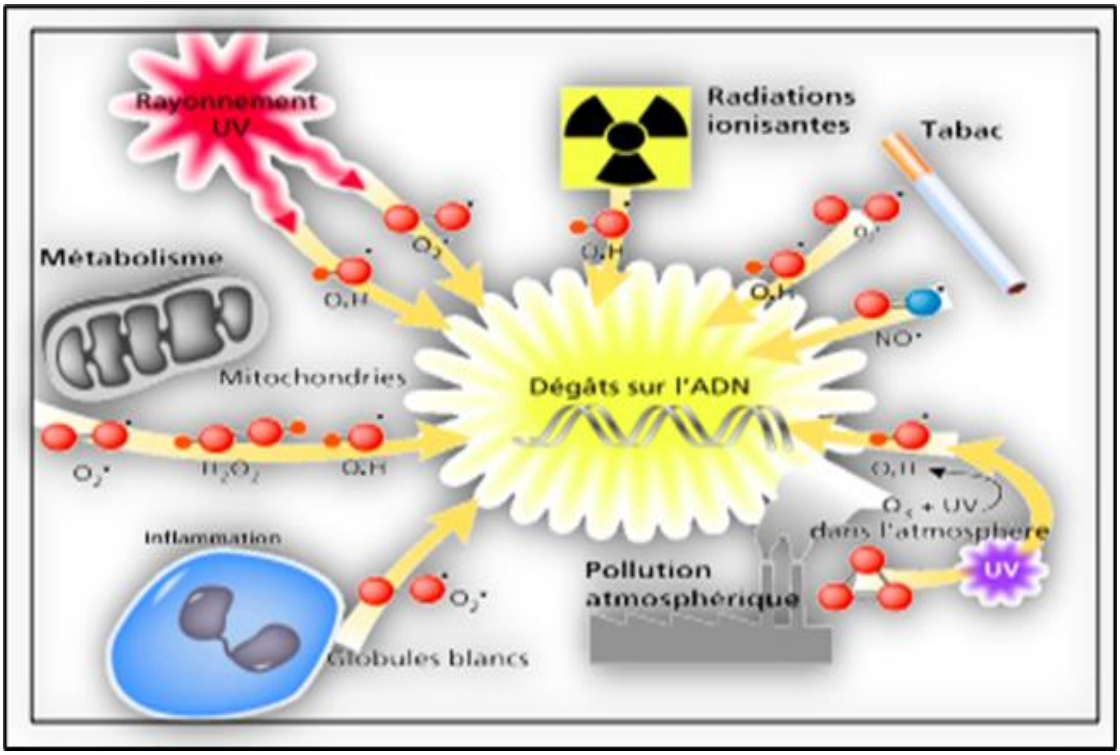

Figure VI.13 Sources des radicaux libres [115]

VI.2.3 Espèces réactives de l'oxygène (ROS)

Les espèces réactives de l'oxygène (ROS) sont des composés chimiques actifs qui apparaissent en raison de la présence d'un électron non apparié dans leur enveloppe externe, ce qui les rend très réactifs par rapport à l'oxygène moléculaire. Ces espèces sont produites de manière endogène dans les systèmes vivants aérobies au cours du métabolisme cellulaire, mais elles peuvent également se former à la suite d'un dysfonctionnement mitochondrial ou d'une exposition à des facteurs externes tels que les polluants environnementaux, les solvants organiques et les rayons UV [116–118].

Les espèces réactives peuvent être classées en deux groupes principaux : les espèces radicalaires, telles que le radical superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle ($^{\bullet}HO$) et le peroxyde ($ROO^{\bullet}$) et les espèces non radicalaires, telles que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène monoatomique ($^1O_2$) et l'anion peroxynitrite ($ONOO^-$). Ces espèces sont hautement toxiques et jouent un rôle essentiel dans le stress oxydatif qui peut causer de multiples dommages biologiques. Bien que certaines d'entre elles ne soient

pas classées comme des radicaux libres, elles sont considérées comme des catalyseurs pour la formation d'autres radicaux, augmentant ainsi leurs effets nocifs [119].

Les principales espèces réactives de l'oxygène (ROS), comprenant aussi bien les formes radicalaires que non radicalaires, sont présentées dans le Tableau VI.12.

Tableau VI.12 Espèces réactives d'oxygène [117,118].

Espèces radicalaires		Espèces non radicalaires	
$O_2^{\bullet-}$	Anion radicalaire superoxyde	$^1O_2$	Oxygène singulet
$H_2O^{\bullet}$	Radical per hydroxyle	H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
$^{\bullet}HO$	Radical hydroxyle	HClO	Acide hypochlorique
$RO_2^{\bullet}$	Radical peroxyle	ROOH	Hydroperoxyde
$RO^{\bullet}$	Radical secondaire alkoxyle		

VI.2.4 Les antioxydants

Les antioxydants sont des substances chimiques qui empêchent ou ralentissent le processus d'oxydation en neutralisant les radicaux libres. Ils réagissent avec les radicaux libres en capturant un seul électron, les convertissant en molécules ou en ions stables. Ils empêchent également la formation de radicaux libres en inhibant l'initiation des chaînes de réaction ou en inactivant directement les espèces réactives de l'oxygène (ROS) [120]. Il existe également des composés endogènes produits par les cellules qui jouent un rôle important en tant qu'antioxydants, notamment le glutathion réduit, qui protège les cellules non seulement des radicaux libres oxydés, mais également des peroxydes et du $NO^{\bullet}$ [121].

VI.2.5 Types des antioxydants

VI.2.5.1 *Les antioxydants enzymatiques*

Les antioxydants enzymatiques endogènes jouent un rôle essentiel dans la protection de l'organisme contre les dommages causés par le stress oxydatif, qui résulte d'un déséquilibre entre la production de radicaux libres, en particulier les espèces réactives de l'oxygène (ROS), et la capacité de l'organisme à les éliminer. Ces enzymes constituent la première ligne de défense contre le stress oxydatif en

éliminant efficacement les radicaux libres et les espèces réactives de l'oxygène, en les neutralisant et en les convertissant en composés inoffensifs tels que l'eau et l'oxygène moléculaire, selon Halliwell et al [122]. Les antioxydants enzymatiques endogènes les plus importants sont les suivants:

- **La superoxyde dismutase (SOD)**

La superoxyde dismutase est une métalloprotéine dont l'activité enzymatique est essentielle dans l'organisme. Cette protéine catalyse la conversion de l'anion superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est absorbée et traitée par d'autres enzymes à activité peroxydase [123]. L'absence de cette protéine peut entraîner de graves problèmes de santé, voire la mort [124]. Cette métalloenzyme est classée en trois catégories qui se différencient par leur localisation cellulaire et leur cofacteur métallique : la SOD cytosolique (Cu- et Zn- dépendante), la SOD mitochondriale (Mn-dépendante) et la SOD extracellulaire. Elle catalyse la dismutation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène qui pourra être pris en charge par des enzymes à activité peroxydase L'absence de cette enzyme peut être létale [124] .

- **La catalase (CAT)**

La catalase est une enzyme polyédrique qui se trouve principalement dans les peroxysomes à l'intérieur des cellules, en particulier dans les globules rouges, le foie et les reins. Cette enzyme catalyse la réaction de conversion de deux molécules de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), produites par la superoxyde dismutase (SOD), en composés plus stables [125–127].

- **Les Glutathions peroxydases (GPx)**

La glutathion peroxydase est une enzyme présente dans les lipides extracellulaires, le cytoplasme et les mitochondries et elle constitue un élément essentiel du système de défense cellulaire.

Cette enzyme se distingue par sa capacité à convertir le peroxyde d'hydrogène en deux molécules d'eau, ce qui aide à réduire ses effets nocifs. Pour accomplir cette fonction de manière efficace, l'enzyme nécessite la présence de glutathion et de sélénium dans leur état réduit.

VI.2.6 Les antioxydants non enzymatiques

À la différence des enzymes antioxydantes, ce système repose sur l'utilisation de molécules non enzymatiques. Il se divise en antioxydants endogènes et exogènes [128] .

1. Les antioxydants non enzymatiques endogènes

Les antioxydants non enzymatiques endogènes sont un groupe de composés naturels présents dans le corps humain, qui ont la capacité d'interagir directement avec les radicaux libres pour les neutraliser et empêcher la poursuite des réactions d'oxydation. Parmi ces composés, on trouve le glutathion, l'acide urique et l'acide alpha-lipoïque [129].

- **Le glutathion**

Le glutathion est un tripeptide qui joue un rôle essentiel en tant qu'antioxydant dans le corps, car il aide à réduire les niveaux de peroxyde d'hydrogène. Il protège également les acides nucléiques, les lipides et les protéines des effets néfastes de l'oxydation, contribuant ainsi à maintenir la santé cellulaire et ses fonctions vitales [130].

- **L'acide urique**

L'acide urique est un produit résultant du métabolisme des purines et se trouve en grande quantité dans le plasma humain avant d'être filtré par les reins [131]. L'acide urique possède des propriétés antioxydantes, car il contribue à la protection contre les radicaux libres tels que $^{\bullet}HO$ et $RO_2^{\bullet}$, ce qui aide à réduire les dommages causés par les réactions d'oxydation [130].

- **L'acide lipoïque**

L'acide lipoïque est un composé acide présent dans les cellules en tant que cofacteur enzymatique sous deux formes : oxydée et réduite. Il possède une capacité efficace à inhiber les radicaux libres tels que $^{\bullet}HO$, $RO_2^{\bullet}$, HClO et $^1O_2$, et peut également capturer des métaux lourds tels que le cuivre et le fer. De plus, l'acide lipoïque se distingue par sa capacité à régénérer certains antioxydants, tels que les vitamines E et C, ce qui renforce l'efficacité du système de défense cellulaire contre les dommages oxydatifs [132,133].

2. Les antioxydants non enzymatiques exogènes

a. Les oxydants naturels

❖ **Vitamine C**

La vitamine C, également connue sous le nom d'acide ascorbique, est l'un des principaux antioxydants solubles dans l'eau [134]. Elle joue un rôle clé dans l'élimination des radicaux libres et la protection des biomolécules essentielles telles que les protéines, les acides gras et l'ADN contre les dommages causés par le stress oxydatif [135]. De plus, la vitamine C favorise la récupération de l'activité de la vitamine E (alpha-tocophérol), ce qui renforce la protection cellulaire contre l'oxydation et maintient l'équilibre biologique [136]. La vitamine C se trouve naturellement dans une large gamme de fruits et légumes tels que les agrumes, les fraises, les kiwis, les poivrons et le brocoli.

❖ **Vitamine E**

La vitamine E, également connue sous le nom d'alpha-tocophérol, est l'un des antioxydants naturels les plus puissants. Elle se distingue par sa capacité à inhiber le peroxyde lipidique grâce à ses propriétés hydrophobes, ce qui la rend efficace pour protéger les membranes cellulaires et les lipides de l'oxydation [136].

❖ **Les caroténoïdes**

Les caroténoïdes sont un groupe de composés organiques naturels également connus sous le nom de provitamine A, dont le plus célèbre est le bêta-carotène. Ces composés jouent un rôle important dans l'inhibition de l'oxydation des acides gras insaturés en interagissant avec l'oxygène singulet. Grâce à leurs propriétés antioxydantes, les caroténoïdes contribuent à protéger les cellules et les tissus des dommages causés par le stress oxydatif, ce qui renforce la santé des fonctions vitales du corps [137].

❖ **Les oligo-éléments**

Les oligo-éléments sont des minéraux essentiels dont le corps a besoin pour maintenir ses fonctions vitales. Ces éléments comprennent le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le magnésium (Mg), le sélénium (Se) et le fer (Fe). Les oligo-éléments jouent un rôle important en tant que cofacteurs des enzymes, car ils contribuent à la défense contre le stress oxydatif et protègent les cellules des dommages. Cependant, la présence de certains de ces éléments, en particulier le fer, en quantités excessives dans le corps,

peut entraîner des effets pro-oxydants, causant des dommages aux cellules et augmentant le risque de maladies liées au stress oxydatif [138].

b. Les antioxydants synthétiques

Les antioxydants synthétiques sont des composés chimiques largement utilisés en raison de leur haute efficacité et de leur faible coût par rapport aux antioxydants naturels. Parmi ces composés, on trouve le butyl-hydroxyanisole (BHA), le butyl-hydroxytoluène (BHT), le propyl gallate (PG) et le tétra-butyl-hydroquinone (TBHQ) [139]. Cependant, des études ont indiqué que certaines de ces substances pourraient être toxiques [140]. Par exemple, le BHA peut stimuler la sécrétion d'enzymes microsomales dans le foie et d'autres organes, ce qui peut entraîner la transformation de certains composés ingérés en substances toxiques ou cancérigènes [141]. De même, le BHT a été associé à des effets cancérigènes dans des expériences sur des souris [142]. En raison de ces préoccupations sanitaires, la sécurité des antioxydants synthétiques reste largement débattue, ce qui a poussé les chercheurs à intensifier leurs efforts pour découvrir des alternatives naturelles et efficaces, y compris les matériaux nanométriques à haute activité biologique. Dans ce contexte, la nanoferrite spinelle a suscité un intérêt croissant en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques, qui en font un candidat prometteur pour des applications environnementales et médicales [143,144], y compris son rôle potentiel en tant qu'antioxydant efficace [145].

VI.2.7 Les méthodes utilisées pour l'activité antioxydante

L'évaluation de l'activité antioxydante constitue une approche essentielle pour déterminer la qualité biologique des matériaux. Il est donc important d'adopter des méthodes précises et adaptées pour mesurer cette capacité. Voici les principales techniques employées dans ce domaine :

- **Méthodes basées sur le transfert d'atome d'hydrogène (HAT)**

Ces méthodes reposent sur la compétition entre les antioxydants et un substrat pour interagir avec les radicaux libres, contribuant ainsi à leur inhibition. Parmi les tests les plus courants :

- **Test au 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH)**

Ce test est largement utilisé pour déterminer la capacité antioxydante, en raison de la stabilité relative du radical libre DPPH. Lorsqu'il réagit avec un antioxydant, sa couleur passe du violet au jaune, permettant ainsi une quantification spectrophotométrique. Cependant, ce test est sensible à plusieurs

facteurs, notamment la lumière, l'oxygène, le pH et le solvant utilisé [146], ce qui peut influencer la précision des résultats. Il est applicable aussi bien aux composés purs qu'aux extraits naturels [146].

- **Test au 2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique (ABTS)**

Ce test repose sur la génération du radical cationique $ABTS^{\bullet+}$ par réaction de l'ABTS avec la méthémoglobine-peroxydase et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), produisant une coloration bleu-vert. L'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie pour déterminer l'activité antioxydante avec précision. L'un des principaux avantages du test ABTS est sa flexibilité, puisqu'il peut être utilisé aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu organique [147,148].

- **Méthodes basées sur le transfert d'électron (ET)**

Ces méthodes permettent d'évaluer la capacité d'un antioxydant à transférer un électron afin de réduire un agent oxydant, induisant ainsi un changement de couleur détectable par spectrophotométrie. Parmi les tests les plus couramment utilisés figurent la réduction du fer selon la méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) [149] et l'évaluation de la fluorescence de la phycoérythrine dans le test ORAC (capacité d'absorption des radicaux oxygénés) [150] .

De nombreuses autres méthodes reposant sur l'utilisation d'espèces réactives de l'oxygène (AO) ont également été développées et documentées dans des études antérieures [151].

VI.2.8 Utilisation des antioxydants

- Dans l'industrie chimique : pour prévenir le vieillissement du caoutchouc et protéger les métaux de l'oxydation en métallurgie.
- Dans l'industrie alimentaire : pour éviter le rancissement des graisses et prolonger la durée de conservation des huiles et autres matières grasses.
- Dans l'industrie de la teinture : pour prévenir l'oxydation des colorants au soufre durant le processus de teinture.
- Dans l'industrie pharmaceutique : pour préserver la stabilité des principes actifs des médicaments et prolonger leur durée de conservation en inhibant l'oxydation.
- Dans l'industrie cosmétique : pour maintenir la stabilité des formulations de soins de la peau et lutter contre le vieillissement prématuré causé par les radicaux libres.
- Dans l'agriculture : pour assurer la stabilité des engrais et des produits chimiques et éviter leur dégradation par oxydation avant utilisation [152].

VI.2.9 Étude de l'activité antioxydante des nanoferrites spinelles $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

Cette étude visait initialement à établir une preuve de concept en évaluant l'impact de la substitution cationique sur l'activité antioxydante dans le système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Pour ce faire, une approche stratégique a été adoptée en sélectionnant trois compositions clés :

1. **Co**Fe_2O_4 **(x=0)** : le composé parent au cobalt, connu pour son activité catalytique.
2. **Mg**Fe_2O_4 **(x=1)** : le composé parent au magnésium, choisi pour ses propriétés distinctes (biocompatibilité, structure partiellement inverse).
3. **$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (x=0,75)** : une composition intermédiaire représentative, permettant d'étudier l'effet synergique de la co-substitution Mg/Co.

Cette sélection ciblée nous a permis de couvrir les extrêmes du système et un point intermédiaire prometteur, fournissant ainsi des tendances significatives sans nécessiter une cartographie complète et extrêmement chronophage de l'ensemble du diagramme de phases. Les résultats obtenus sur ces trois composés modèles sont suffisants pour valider l'hypothèse de départ et ouvrent des perspectives claires pour des études futures plus exhaustives.

VI.2.9.1 Test de l'activité antioxydante par la méthode de réduction ferrique (FRAP)

L'évaluation de l'activité antioxydante a été réalisée à l'aide de la méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power). Cependant, dans ce travail, elle a été effectuée selon la méthode de réduction du ferricyanure décrite par Oyaizu (1986) [153], qui repose sur la capacité des antioxydants à réduire le ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$, Fe^{3+}) en ferrocyanure de potassium (Fe^{2+}), ce dernier présentant un pic d'absorbance à 593 nm. Ce choix méthodologique a été motivé par des tests préliminaires avec la méthode au DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl), qui n'ont pas donné de résultats significatifs même à fortes concentrations de nanoferrites. Cette absence de piégeage du radical DPPH suggère que le mécanisme antioxydant prédominant de nos nanoferrites n'est pas un transfert direct d'atome d'hydrogène (HAT), propre au test DPPH, mais plutôt un **transfert d'électron unique (SET),** mécanisme que la méthode FRAP est spécifiquement conçue pour mesurer. Par conséquent, le test FRAP a été retenu comme la méthode la plus adaptée et la plus sensible pour quantifier et comparer objectivement le pouvoir antioxydant réducteur de nos échantillons [154].

Le test FRAP est une méthode validée pour évaluer l'activité antioxydante, basée sur la mesure de la capacité des composés à réduire les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+}, selon un mécanisme de transfert d'électrons. Ce test est un outil efficace pour étudier les effets réducteurs des antioxydants, ce qui le rend approprié pour évaluer l'efficacité des nanomatériaux dans ce contexte.

Une courbe d'étalonnage préalable a été établie en utilisant l'acide ascorbique (AA) comme antioxydant de référence. Des solutions d'AA à différentes concentrations (0 - 1000 µM) ont été préparées et leur absorbance a été mesurée. La droite d'étalonnage obtenue (Figure VI.14), de la forme Abs = a * [AA] + b, a permis de déterminer l'équation de la droite d'étalonnage :

Abs = 0,011 * [AA] + 0,4652 avec **R^2= 0,953**

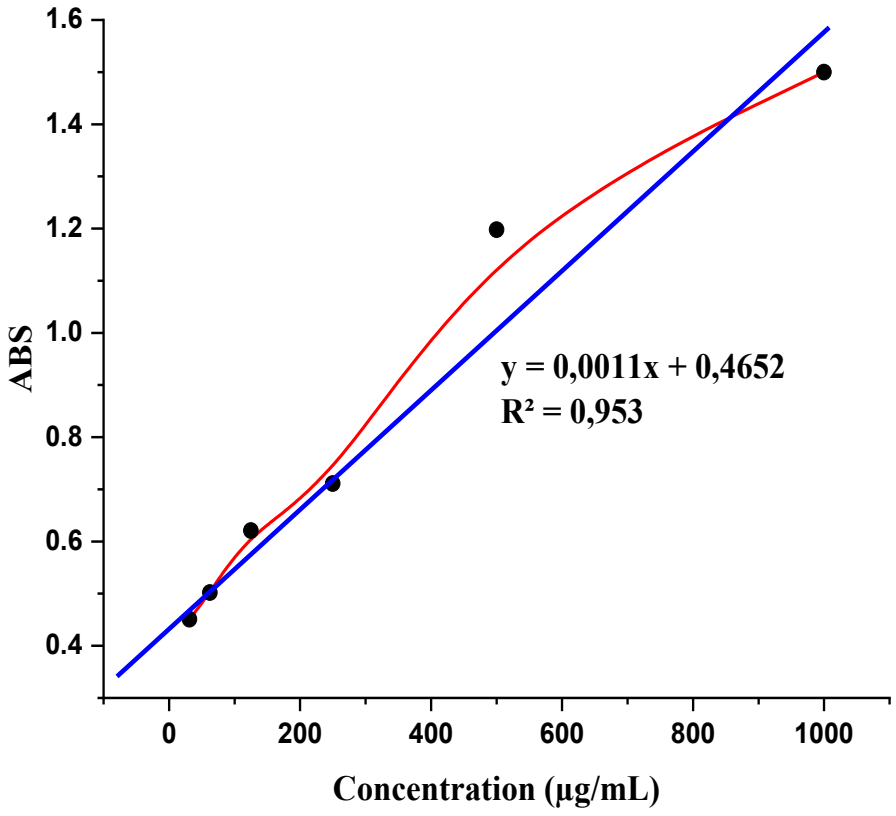

Figure VI.14 Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique

- **Traitement des données des nanoferrites**

L'absorbance de chaque dispersion de nanoferrites à différentes concentrations (31,25 - 1000 µg/mL) a été mesurée. Pour exprimer le pouvoir antioxydant de chaque échantillon en équivalent acide ascorbique (µM AA Eq.), l'équation de la droite d'étalonnage a été inversée, conduisant à la formule de calcul :

$$\mathbf{AA} = \frac{(\mathbf{Abs_{échantillon}}) - \mathbf{0,4652}}{\mathbf{0,011}}$$

Les valeurs d'activité antioxydante calculées pour chaque concentration et chaque matériau sont présentées dans le Tableau VI.13.

Tableau VI.13 Dosage-réponse de l'activité antioxydante des nanoferrites

Concentration (µg/mL)	$CoFe_2O_4$	$MgFe_2O_4$	$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$
31,25	-140,18	-355,64	-27,45
62,5	78,91	-323,82	163,45
125	262,55	-232,00	374,36
250	325,27	-130,18	396,18
500	397,09	76,18	434,36
1000	432,55	237,09	475,27

Les données du Tableau VI.13 ont été utilisées pour tracer les courbes dose-réponse de l'activité antioxydante en fonction de la concentration des nanoferrites (Figure VI.15).

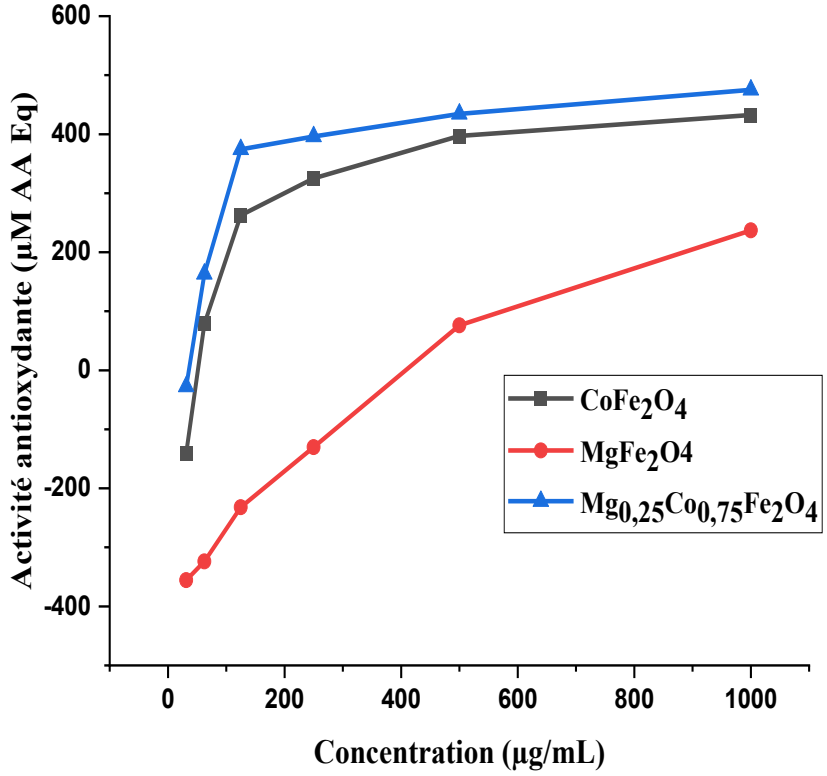

Figure VI.15 Courbes dose-réponse de l'activité antioxydante des nanoparticules de ferrite

L'analyse de ces courbes a permis de déterminer pour chaque matériau :

1. Son **activité antioxydante maximale** (valeur plateau ou à la concentration la plus élevée).
2. Sa **concentration efficace médiane (EC_{50})**, définie comme la concentration nécessaire pour atteindre 50% de l'activité maximale de ce même matériau. Cette valeur a été obtenue par interpolation graphique entre les points expérimentaux.

Les résultats de cette analyse, qui font l'objet de la discussion suivante, sont synthétisés dans le Tableau VI.14.

Tableau VI. 14 Concentration efficace médiane (EC_{50}) relative

Matériau	EC_{50} (µg/mL)	Activité maximale (µM AA Eq.)	Interprétation
$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	**84,5**	**475,3**	**Performance optimale**
$CoFe_2O_4$	109,3	432,5	Bonne performance de base
$MgFe_2O_4$	631,6	237,1	Performance faible

➢ **Interprétation des activités antioxydantes et effet du dopage**

- **Stratégie d'analyse et limite méthodologique**

L'analyse dose-réponse de nos nanomatériaux a permis de calculer une concentration efficace médiane (EC_{50}) relative. Cette valeur correspond à la concentration de chaque matériau (en µg/mL) nécessaire pour atteindre 50% de sa propre activité antioxydante maximale. Cette approche permet une comparaison interne robuste de l'efficacité relative de nos trois échantillons. Il est important de noter que cette EC_{50}, exprimée en masse/volume (µg/mL), n'est pas directement comparable à l'EC_{50} d'un antioxydant moléculaire de référence comme l'acide ascorbique, qui serait exprimée en concentration molaire (µM). La détermination de cette valeur de référence constituera une perspective de ce travail. Néanmoins, notre méthode permet une évaluation claire de l'impact du dopage sur la performance antioxydante. Le classement de nos matériaux, basé sur leur EC_{50} (Tableau VI.14) relative, est sans équivoque :

Le nanocomposite $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ est à la fois le plus puissant (EC_{50} la plus faible) et le plus efficace (activité maximale la plus élevée). Le dopage au magnésium améliore donc significativement les propriétés de la cobalt ferrite pure.

- **Rôle des ions métalliques et mécanisme interprétatif**

L'écart de performance entre les matériaux s'explique par la nature redox des cations métalliques qui les composent et leur arrangement structural :

- ✓ **Rôle du Cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}) :** l'ion cobalt est redox-actif. Dans le test FRAP, il peut facilement donner un électron pour réduire les ions ferriques (Fe^{3+}) en ions ferreux (Fe^{2+}), ce qui se traduit par une augmentation de l'absorbance. C'est pourquoi la $CoFe_2O_4$ pure montre une activité significative. Sa bonne performance établit le cobalt comme le centre actif principal.
- ✓ **Rôle du Magnésium (Mg^{2+}) :** l'ion magnésium est redox-inactif. Il ne peut pas participer aux transferts d'électrons. La $MgFe_2O_4$ pure montre donc une activité très faible, principalement attribuable aux ions fer, mais dans une configuration structuralement peu efficace pour la réduction. Sa haute EC_{50} confirme son inertie redox.

3. Effet synergique du dopage ($Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$) : la haute performance du nano composite ne provient pas d'une simple addition des propriétés, mais d'un effet synergique. L'introduction d'ions Mg^{2+} dans le réseau cristallin de la cobalt ferrite modifie sa structure électronique et atomique :

- ✓ **Modulation structurale :** le magnésium, de taille ionique différente, modifie les distances entre atomes et les angles de liaison dans le réseau spinelle (voir résultats DRX).
- ✓ **Optimisation des centres actifs :** cette distorsion structurale optimise vraisemblablement l'environnement des ions cobalt, les rendant plus accessibles ou plus aptes à transférer leurs électrons au réactif FRAP.
- ✓ **Régulation de la valence :** le dopage pourrait stabiliser les états de valence du cobalt et du fer, favorisant le cycle redox nécessaire à l'activité antioxydante.

Ces résultats suggèrent que la substitution du Co par le Mg influence significativement le potentiel antioxydant, probablement en raison de l'altération de la structure électronique et de la génération de sites plus actifs pour la capture des radicaux. Cette observation est en accord avec les études de Kumar et al [155], qui ont rapporté une activité antioxydante améliorée avec des compositions de ferrite mixte, attribuant cela à une augmentation des capacités de transfert d'électrons [155]. De plus, la performance supérieure de $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ par rapport à $CoFe_2O_4$ et $MgFe_2O_4$ peut être attribuée à l'effet synergique entre les ions Co et Mg, comme décrit par Bentahlia et al [156]. La ferrite mixte peut offrir un équilibre optimal des propriétés magnétiques et électroniques, facilitant une meilleure interaction avec les radicaux libres [156]. Un autre facteur influençant l'activité antioxydante est la taille et la surface des nanoparticules. $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ pourrait posséder une nanostructure plus favorable, offrant une plus grande surface pour les interactions avec les radicaux libres, améliorant le

don d'électrons et augmentant son efficacité antioxydante globale (neutralité des radicaux) [157]. De plus, la présence de Co en combinaison avec Mg pourrait améliorer le potentiel redox des nanoparticules, les rendant plus efficaces pour piéger les espèces réactives de l'oxygène (ROS), comme observé par Naik et al [157]. La tendance observée dans l'activité antioxydante peut également être liée aux propriétés structurelles et magnétiques des nanoparticules. Les ferrites mixtes présentent souvent des comportements magnétiques très intéressantes qui peuvent influencer leurs propriétés catalytiques et antioxydantes en raison d'une mobilité électronique améliorée et de dynamiques de spin, ce qui peut faciliter les réactions redox [156,157]. Bien que l'acide ascorbique, un antioxydant de référence, demeure plus efficace, conformément à sa capacité établie (Grinigasu et al et Khosravani et al [158,159] – le $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a démontré une activité antioxydante remarquable, atteignant des performances comparables à des concentrations plus élevées. Cela met en évidence son fort potentiel en tant qu'agent antioxydant efficace.

Cette étude prouve que l'ingénierie de matériaux nano composites par dopage cationique est une voie prometteuse pour le développement de nouveaux antioxydants inorganiques stables et performants. Le nano composite Mg-Co ferrite se positionne comme le candidat le plus avancé pour des applications potentielles.

4. Analyse comparative avec la littérature

La comparaison directe des valeurs d'EC_{50} entre différentes études est notoirement difficile et doit être interprétée avec une grande prudence. Les valeurs sont fortement influencées par les conditions expérimentales spécifiques (concentration initiale de radical, temps d'incubation, solvant, protocole d'extraction des nanoparticules, etc.). De plus, les méthodes DPPH et FRAP, bien que mesurant toutes deux une activité antioxydante, ne sondent pas exactement le même mécanisme (piégeage de radicaux vs pouvoir réducteur). Par conséquent, cette analyse a pour but principal de situer l'ordre de grandeur de nos résultats par rapport à l'état de l'art, et non d'établir un classement absolu. En prenant en compte cette réserve, on peut néanmoins constater que nos matériaux se situent dans la fourchette des valeurs rapportées pour des nanoferrites (Tableau VI.15).

Tableau VI.15 Analyse comparative bibliographique

Matériau (Cette étude)	EC_{50} (FRAP)	Matériau (littérature)	IC_{50} (DPPH)	Commentaire
$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$	**84,5 µg/mL**	RosA- $CrFe_2O_4$ [160]	**59,6 µg/mL**	**Performance comparable** à un matériau greffé avec un antioxydant phénolique (acide rosmarinique), ce qui est très prometteur pour un matériau "nu".
		$Mg_{0,25}Mn_{0,25}Co_{0,5}Fe_2O_4$ [161]	10 µg/mL	Valeur exceptionnellement basse. Pourrait être due à la synergie Co/Mn et à des conditions de test très favorables.
		$CoFe_2O_4$ [162]	100,3 µg/mL	**Valeur très proche** de notre **$CoFe_2O_4$ (109,3 µg/mL)**, ce qui valide la cohérence de nos résultats avec la littérature.
$CoFe_2O_4$	109,3 µg/mL	$CoFe_2O_4$ [163]	133,8 µg/mL	Notre matériau est légèrement plus performant.
		$ZnFe_2O_4/CuFe_2O_4$ [164]	125 µg/mL	Notre $CoFe_2O_4$ est plus performant que ces ferrites simples.
		5-Zn@ $NiFe_2O_4$ [165]	26 µg/mL	Matériau dopé (Zn sur Fe_2O_4) montrant une bonne activité.
		$CoFe_2O_4$ [166]	6,8 µg/mL	**Valeur aberrante.** Extrêmement faible, potentiellement due à un protocole radicalement différent (taille nanométrique très petite, fonctionnalisation, etc.).
$MgFe_2O_4$	631,6 µg/mL			Conforme à l'attente : un ferrite avec un cation redox-inactif (Mg^{2+}) a une activité bien plus faible.

5. Positionnement et originalité de notre travail

Au-delà de la simple valeur numérique, votre étude apporte une contribution significative :

- **Validation de la cobalt ferrite pure :** la valeur que nous rapportons pour $CoFe_2O_4$ (109,3 µg/mL) est en excellent accord avec celle d'El-Sayed et al. (100,3 µg/mL) [162] et meilleure que celle de Panda et al. (133,8 µg/mL) [163]. Cela valide la robustesse de notre protocole expérimental et confirme que le $CoFe_2O_4$ est un bon antioxydant inorganique.
- **Démonstration de l'effet négatif du Mg pur :** nous avons montré de manière claire que le $MgFe_2O_4$ est pratiquement inactif (EC_{50} = 631,6 µg/mL), ce qui est une information importante pour le domaine, confirmant le rôle important des cations redox-actifs.
- **Preuve de concept de la synergie par dopage :** c'est le résultat le plus important.
- Notre nano composite $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (84,5 µg/mL) surpasse la cobalt ferrite pure.
- Sa performance est comparable à un matériau greffé avec de l'acide rosmarinique (un antioxydant organique puissant) [160]. Cela suggère que l'optimisation structurale par dopage peut être une alternative ou une complémentaire à la fonctionnalisation de surface.
- Notre matériau performe aussi bien que d'autres ferrites dopées (comme le $Zn@NiFe_2O_4$ [165]), démontrant l'efficacité de la combinaison Co/Mg.

6. Conclusion de la comparaison

- Bien que les comparaisons directes soient limitées par la disparité des méthodes et protocoles, nos résultats situent nos nanoferrites dans l'ordre de grandeur des performances rapportées dans la littérature. La valeur que nous obtenons pour la $CoFe_2O_4$ pure valide notre approche méthodologique. Surtout, nous démontrons de manière originale que le dopage de la cobalt ferrite avec du magnésium, un cation pourtant redox-inactif, induit une synergie structurale qui améliore significativement son activité antioxydante. Le nano composite Mg-Co que nous avons synthétisé présente une performance compétitive, se rapprochant de celle de matériaux

greffés avec des antioxydants organiques, ouvrant ainsi une voie prometteuse pour le développement d'antioxydants inorganiques optimisés par ingénierie cristalline

- Une activité antioxydante dose-dépendante a été observée pour l'ensemble des matériaux.
- Le classement des performances, basé sur la concentration efficace médiane (EC_{50}), établit une hiérarchie claire :
    - $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ (EC_{50} = 84,5 µg/mL) > $CoFe_2O_4$ (EC_{50} = 109,3 µg/mL) > $MgFe_2O_4$ (EC_{50} = 631,6 µg/mL).

VI.3 Etude de l'activité anti-inflammatoire

VI.3.1 Définition de l'inflammation

L'inflammation est une réaction physiologique naturelle du corps en réponse à une blessure, une infection ou une irritation, visant à protéger les tissus affectés et à favoriser le processus de guérison. Elle se caractérise par l'apparition de plusieurs symptômes locaux tels que la rougeur, le gonflement, la douleur et la chaleur, résultant d'une accélération du flux sanguin vers la zone touchée [167].

VI.3.2 Les différents types de l'inflammation

Il existe deux grands types d'inflammation : l'inflammation aiguë et l'inflammation chronique.

VI.3.2.1 L'inflammation aigue

L'inflammation aiguë est une réponse immunitaire rapide et localisée qui se produit sur une courte durée, généralement de quelques jours à plusieurs semaines. Elle est déclenchée par l'exposition à des stimuli endogènes ou exogènes, notamment des infections microbiennes et des blessures physiques. Cette réponse est marquée par un phénomène sécrétoire et angiogénique prononcé, conduisant à la libération de divers médiateurs inflammatoires [168].

Ces médiateurs induisent des modifications vasculaires, augmentant la perméabilité pour faciliter la migration des cellules immunitaires vers le site affecté. Ce processus permet au système immunitaire de combattre les agents pathogènes et de contribuer à la réparation des tissus. L'inflammation aiguë est intrinsèquement autolimitée et disparaît dès l'élimination de la cause sous-jacente et le rétablissement de l'homéostasie tissulaire [169,170].

L'inflammation aiguë se produit en trois phases :

- **La phase vasculaire**

Lorsque le corps est exposé à un stimulus interne ou externe dangereux, les vaisseaux sanguins se dilatent, ce qui se traduit par des rougeurs, de la fièvre, des douleurs et une perméabilité accrue des parois des vaisseaux sanguins dans le tissu enflammé [171].

Ces changements vasculaires facilitent la sortie des leucocytes de la microcirculation et leur accumulation sur le site de la blessure, préparant ainsi le terrain pour l'initiation de la phase cellulaire [171]. Ces modifications vasculaires permettent aux leucocytes de migrer hors de la microcirculation et de s'accumuler sur le site de la lésion, initiant la phase cellulaire [172].

- **La phase cellulaire**

Elle commence lorsque de grandes quantités de plaquettes, de cellules polymorphonucléaires et de macrophages se rassemblent sur le site de l'inflammation ; ces cellules sécrètent leur contenu interne et engloutissent des bactéries, des microcristaux et des débris de tissus nécrotiques [173].

- **La phase de réparation**

Appelée aussi phase de réparation, elle dépend de l'étendue des lésions tissulaires. Idéalement, les pathogènes sont éliminés par les neutrophiles (PMN), les produits de dégradation et les débris cellulaires sont engloutis par les macrophages, qui sécrètent à leur tour des cytokines et des médiateurs qui stimulent la cicatrisation et la régénération des tissus. L'endothélium vasculaire est réparé par les cellules endothéliales elles-mêmes [174].

La cicatrisation et la régénération des tissus sont stimulées par des mécanismes de régulation qui comprennent la production de cytokines anti-inflammatoires, de récepteurs solubles qui se lient à l'interleukine et au facteur de nécrose tumorale alpha (TNFα) et en perturbent les effets, et d'antiprotéases qui limitent la destruction du tissu conjonctif et inhibent l'activité protéolytique [175]. Ces différentes étapes sont représentées dans la figure VI.16, qui schématise le déroulement de la réaction inflammatoire aiguë

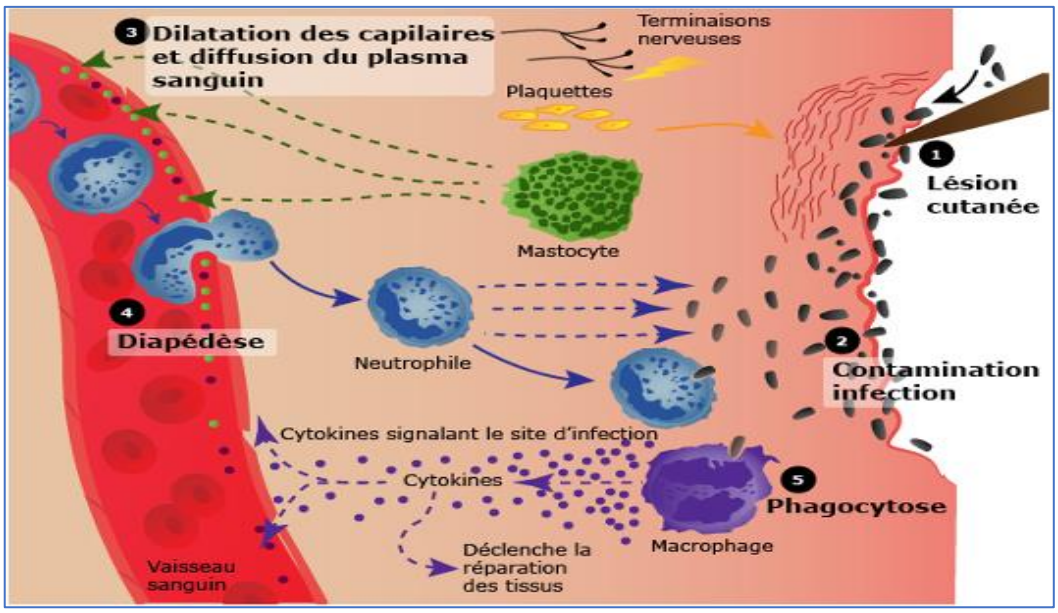

Figure VI.16 La réaction inflammatoire aiguë [176].

VI.3.2.2 L'inflammation chronique

L'inflammation chronique se définit morphologiquement par la présence de lymphocytes, de macrophages et de plasmocytes dans les tissus. Dans de nombreux cas, la réponse inflammatoire chronique peut durer longtemps (des mois ou des années).

Elle est le résultat d'une activation continue des réponses immunitaires innées et acquises, comme dans la polyarthrite rhumatoïde, les maladies cardiaques, les maladies inflammatoires et neurodégénératives, et certains cancers [177].

VI.3.3 Les anti-inflammatoires

VI.3.3.1 Définition

Les anti-inflammatoires appartiennent à une variété de classes chimiques et agissent principalement pour atténuer la réponse des tissus aux agents nocifs [178]. Les anti-inflammatoires sont définis comme des médicaments capables de réduire ou d'inhiber le processus inflammatoire, visant à combattre les phénomènes inflammatoires généraux ou secondaires indépendamment de la cause de l'inflammation [179]. On en distingue deux grands groupes les antiinflammatoires non stéroïdiens (AINS) et les anti-inflammatoires stéroïdiens (AIS).

VI.3.3.2 Les anti-inflammatoires stéroïdiens (AIS)

Les anti-inflammatoires stéroïdiens ou corticoïdes, constituent une large catégorie de médicaments dérivés du cortisol [180]. Cette catégorie englobe divers médicaments tels que la prednisone, la méthylprednisolone, la prednisolone, la dexaméthasone et la bétaméthasone, parmi d'autres. Chaque catégorie de médicaments est définie par sa durée d'action, pouvant être classée comme courte, moyenne ou longue. Leur propriété anti-inflammatoire est plus prononcée et leur action perdure davantage, tout en présentant une activité minéralocorticoïde moindre par rapport au principal composé, le cortisol [181]. Les anti-inflammatoires tels que les glucocorticoïdes interagissent avec diverses cellules et tissus de l'organisme lors du processus d'inflammation, en inhibant la migration des leucocytes vers le site inflammatoire, ce qui entraîne une diminution de la réponse inflammatoire [181].

VI.3.3.3 Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Ces anti-inflammatoires sont des médicaments dépourvus de noyau stéroïdien et appartiennent à une catégorie de molécules dotées de propriétés anti-inflammatoires, antipyrétiques et analgésiques [182]. Leur efficacité et leurs effets secondaires sont principalement déterminés par leur mécanisme d'action, qui consiste à inhiber les enzymes cyclo-oxygénases responsables de la synthèse des prostaglandines et du thromboxane [183].

VI.3.4 Le diclofénac

Le diclofénac est un AINS appartenant à la famille des acides arylalcanoïques. C'est un dérivé de l'acide phénylacétique (Acide 2-[2-(2,6-dichloroanilino) phényl] acétique). Sous forme alcool, il correspond à l'alcool 2-(2,6-dichlorophényl) aminobenzylique. [184] .

VI.3.4.1 Mode d'action du diclofénac

Il possède un effet antalgique direct et un effet anti-inflammatoire sur la phase initiale et la phase tardive de l'inflammation. Ce médicament est utilisé dans le traitement de l'arthrose, des rhumatismes inflammatoires, dans le traitement des rhumatismes extra-articulaires.

Le diclofénac est un puissant AINS, il bloque de façon réversible et non spécifique l'activité de la cyclo-oxygénase 1 et 2, empêchant ainsi la conversion de l'acide arachidonique en prostaglandines ainsi que la production de thromboxanes et de radicaux libres d'oxygène.

De plus, le diclofénac bloque la voie de la lipoxygénase, inhibant ainsi la formation de leucotriènes B_4 (LTB_4). Les LTB_4 sont des médiateurs de la douleur connus pour stimuler les nocirécepteurs au niveau des nerfs périphériques [185] .

VI.3.5 Méthodes utilisées dans l'étude de l'activité anti-inflammatoire

L'étude de l'activité anti-inflammatoire peut être réalisée selon deux approches (in vivo, in vitro). La méthode in vivo est généralement exercée sur des animaux de laboratoire, où une inflammation aiguë peut être produite en utilisant divers agents chimiques ou mécaniques. Les études, in vitro, peuvent éclairer le mode d'action des agents anti-inflammatoire au niveau moléculaire. (Naik et Sheth, 1976 [186].Quelques méthodes sont résumées dans le tableau VI.16.

Tableau VI.16 Méthodes utilisées pour étudier l'activité anti-inflammatoire.

Méthode	Description
In vitro	
Test d'inhibition de la sécrétion des cytokines inflammatoires	Mesure des niveaux de TNF-α, IL-6, IL-1β par ELISA ou RT-PCR après stimulation des cellules immunitaires avec un agent inflammatoire tel que LPS.
Évaluation de l'inhibition des enzymes inflammatoires	Étude de l'effet des composés sur les enzymes COX-1, COX-2, LOX en utilisant des mesures colorimétriques ou spectroscopiques.
Test d'inhibition de la production de l'oxyde nitrique (NO)	Mesure du niveau de NO dans le milieu de culture des cellules immunitaires stimulées à l'aide du test Griess.
Analyse du stress oxydatif	Évaluation de la production de radicaux libres et des modifications des enzymes antioxydantes SOD, CAT, GPx par des techniques de fluorescence et de spectroscopie.
Analyse de l'expression génique	Étude de l'effet des composés sur l'expression des gènes des cytokines et des protéines inflammatoires par RT-PCR et Western blot.

Imagerie microscopique	Utilisation de la microscopie à fluorescence et de l'imagerie spectroscopique pour observer les changements cellulaires liés à l'inflammation.
In vivo	
Modèle d'œdème de la patte induit par le carraghénane	Injection de carraghénane dans la patte du rat ou de la souris et mesure du gonflement comme indicateur de la réponse inflammatoire.
Modèle d'inflammation de l'oreille induite par le TPA	Évaluation de l'effet des composés sur l'inflammation locale en mesurant l'épaississement de l'oreille après application de l'agent inflammatoire.
Modèle de péritonite induite par le LPS	Mesure des cellules immunitaires et des cytokines dans le liquide péritonéal après stimulation inflammatoire par le LPS.
Modèle d'arthrite expérimentale	Induction de l'arthrite avec le collagène ou l'adjuvant complet de Freund, et évaluation des modifications pathologiques.
Imagerie biologique	Utilisation des techniques IRM, TEP pour surveiller les modifications inflammatoires dans les tissus vivants.

VI.3.6 Etude in vivo de l'activité anti-inflammatoire des nanoferrites $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$

VI.3.6.1 Effet des nanoferrites sur l'œdème de la patte de souris induit par la carraghénane

L'évaluation de l'effet anti-inflammatoire des composés $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a été réalisée en utilisant le modèle d'œdème de la patte de souris induit par la carraghénane. Le diclofénac (DCF) a été utilisé comme agent de référence. Ce choix de composés n'est pas fortuit ; il s'inscrit dans une démarche cohérente visant à établir un profil pharmacologique complet pour cette série de nanoferrites. En effet, ces trois mêmes composés avaient préalablement fait l'objet d'une évaluation de leur potentiel antioxydant. L'objectif ici est de croiser les résultats des deux études (antioxydante et anti-inflammatoire) sur des échantillons identiques, afin de :

1. **Identifier des corrélations potentielles** entre l'activité antioxydante et l'effet anti-inflammatoire, deux processus biologiques souvent liés.
2. **Comprendre l'influence de la composition cationique** (Co^{2+}, Mg^{2+} et leur combinaison) de manière comparative et robuste sur ces deux activités biologiques clés.
3. **Sélectionner le candidat le plus prometteur** en se basant sur un double critère d'efficacité, pour des études ultérieures plus poussées (toxicologie, mécanisme d'action)

Les valeurs de l'œdème ont été mesurées à différents intervalles de temps (de 30 min à 4h) et sont présentées dans la figure VI.17 et le tableau V.I.17.

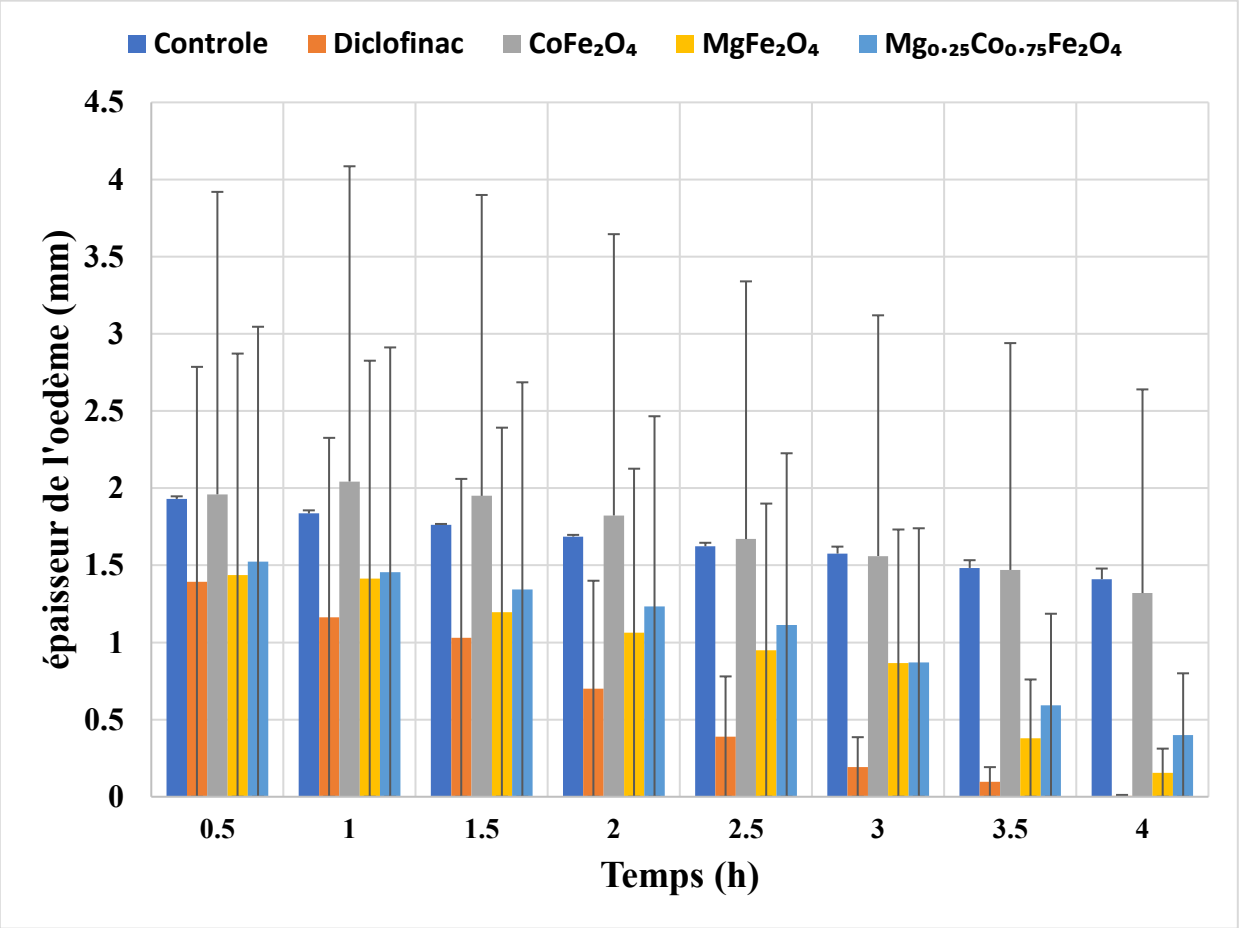

Figure VI.17 Évolution temporelle de l'épaisseur de l'œdème chez les souris après traitement par les composés testés

L'analyse graphique de la figure VI.17 montre que le diclofénac entraîne une réduction rapide et marquée de l'œdème dès les premiers temps, alors que les nanoferrites testés révèlent une efficacité progressive et différenciée selon leur composition. Cependant, la représentation graphique seule ne permet pas de quantifier avec précision l'ampleur de l'inhibition de l'inflammation. C'est pourquoi les résultats numériques détaillés, exprimés en moyenne ± écart-type, sont présentés dans le Tableau VI.17.

Tableau VI.17 Évolution de l'œdème induit par la carraghénane chez les souris, en présence des composés testés (moyenne ± écart-type)

	Épaisseur de l'œdème (mm) ± (% d'inhibition de l'œdème)				
Temps (h)	**Contrôle**	**Diclofénac**	**$MgFe_2O_4$**	**$CoFe_2O_4$**	**$Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$**
0,5	1,930 ± 0,017	1,393 ± 0,113	1,436 ± 0,025	1,960 ± 0,085	1,523 ± 0,015
1	1,836 ± 0,020	1,163 ± 0,040	1,413 ± 0,090	2,043 ± 0,060	1,456 ± 0,020
1,5	1,763 ± 0,005	1,030 ± 0,036	1,196 ± 0,061	1,950 ± 0,052	1,343 ± 0,032
2	1,686 ± 0,011	0,700 ± 0,052	1,063 ± 0,068	1,823 ± 0,030	1,233 ± 0,020
2,5	1,623 ± 0,023	0,390 ± 0,096	0,950 ± 0,070	1,670 ± 0,026	1,113 ± 0,056
3	1,576 ± 0,045	0,193 ± 0,127	0,866 ± 0,051	1,560 ± 0,055	0,870 ± 0,079
3,5	1,483 ± 0,050	0,096 ± 0,056	0,380 ± 0,017	1,470 ± 0,065	0,593 ± 0,035
4	1,410 ± 0,069	0,006 ± 0,011	0,156 ± 0,030	1,320 ± 0,103	0,400 ± 0,043

Le tableau VI.17 illustre les effets anti-inflammatoires de divers composés en mesurant l'épaisseur de l'œdème (en mm) au fil du temps. Le groupe de contrôle montre une réduction naturelle progressive de l'épaisseur de l'œdème sans aucun traitement, indiquant une diminution de base du gonflement. Le diclofénac (DCF), utilisé comme contrôle positif, démontre l'activité anti-inflammatoire la plus puissante, avec une réduction significative de l'épaisseur de l'œdème commençant à 30 minutes et atteignant une inhibition presque complète au bout de 4 heures (0,006 mm ± 0,011). Parmi les composés testés, le $MgFe_2O_4$ montre des effets anti-inflammatoires modérés, avec une réduction notable du gonflement de 2 à 4 heures, indiquant une action retardée mais cohérente. Le composé $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ montre également des résultats prometteurs, avec une diminution constante de l'épaisseur de l'œdème au fil du temps, atteignant 0,400 ± 0,043 mm à 4 heures, bien qu'il reste moins efficace que le DCF. D'autre part, le $CoFe_2O_4$ présente la plus faible activité anti-inflammatoire et, en fait, montre une légère augmentation de l'épaisseur de l'œdème au cours des 30 premières minutes, suggérant une possible réponse pro-inflammatoire initiale. Malgré une réduction progressive au fil du temps, $CoFe_2O_4$ reste le composé le moins efficace pour réduire le gonflement. Dans l'ensemble, les résultats mettent en évidence que le DCF est l'agent anti-inflammatoire le plus efficace, suivi par le

$MgFe_2O_4$ et le $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, tandis que le $CoFe_2O_4$ montre une efficacité minimale et une réponse retardée.

Conclusion

Dans ce chapitre, les applications biologiques des particules d'oxyde de fer magnétique ($CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$) ont été examinées dans trois domaines biologiques principaux : l'activité antibactérienne, l'activité antioxydante et l'activité anti-inflammatoire.

Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules ont présenté une activité forte contre un ensemble de bactéries pathogènes, renforçant ainsi leur potentiel en tant qu'agents antibactériens dans le traitement médical des infections bactériennes. Elle a également prouvé son efficacité contre l'oxydation grâce à sa capacité à inhiber les radicaux libres, ce qui aide à réduire les effets toxiques résultant du stress oxydatif. En ce qui concerne l'activité biologique anti-inflammatoire, des expériences sur les membres de souris ont montré la capacité des nanoparticules à réduire le gonflement et l'inflammation, ce qui indique leur capacité à atténuer les inflammations résultant de diverses blessures. Ces études confirment les propriétés biologiques prometteuses des nanoparticules d'oxyde de fer magnétique dans les applications médicales et thérapeutiques, ouvrant ainsi de vastes perspectives dans le domaine des médicaments nanotechnologiques.

Références du chapitre VI

[1] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, Chemical Reviews. 108 (2008) 2064–2110.

https://doi:10.1021/cr068445e.

[2] A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, Biomaterials. 26 (2005) 3995–4021.

https://doi:10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.

[3] W. Wu, Q. He, C. Jiang, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies, Nanoscale Research Letters. 3 (2008).

https://doi:10.1007/s11671-008-9174-9.

[4] C. Hurault, I. Lacroix, R. Bourrel, J.-L. Montastruc, C. Damase-Michel, Prescriptions et délivrances d'anti-inflammatoires non stéroïdiens après le 6e mois de grossesse : Impact d'une lettre d'information envoyée par les autorités de santé, La Presse Médicale. 37 (2008) 767–774. https://doi:10.1016/j.lpm.2007.07.027.

[5] C. Nauciel, J.L. Vildé, Bactériologie médicale, Livre, Elsevier Masson, (2005).

[6] R. Dadi, Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne. (Doctoral dissertation, Université Paris-Nord-Paris XIII). (2019). https://theses.hal.science/tel-03119316v1

[7] M. Vouga, G. Greub, Emerging bacterial pathogens: The past and beyond, Clinical Microbiology and Infection. 22 (2016) 12–21. https://doi:10.1016/j.cmi.2015.10.010.

[8] J.-L. Fauchère, J.-L. Avril, Bactériologie générale et médicale, Livre, Ellipses, (2002).

[9] D.S. Ondusko, D. Nolt, staphylococcus aureus, Pediatrics In Review. 39 (2018) 287–298. https://doi:10.1542/pir.2017-0224.

[10] A.K. Bhunia, Foodborne microbial pathogens: Mechanisms and pathogenesis, Choice Reviews Online. 45 (2008). https://doi:10.5860/choice.45-6764

[11] M.A. Mahmoud, The antimicrobial effect of Bacillus secondary metabolites on the human pathogen, (2020). https://doi.org/10.13140/RG.2.2.32627.04642.

Références du chapitre VI

[12] S. Chen, K. Yu, Q. Ling, C. Huang, J. Zheng, Q. Cheng, M. Zhu, N. Li, M. Chen, One Case about the Diagnosis and Treatment of Right-Sided Infective Endocarditis without Any Inducement, Case Reports in Clinical Medicine 03 (2014) 631–635.

https://doi.org/10.4236/crcm.2014.312134.

[13] D.H. Bergey, R.S. Breed, A.P. Hitchens, E.G. Murray, Bergey's Manual of Determinative Bacteriology /. (1948). https://doi:10.5962/bhl.title.60376.

[14] D. Chessa, G. Ganau, V. Mazzarello, An overview of Staphylococcus epidermidis and Staphylococcus aureus with a focus on developing countries, The Journal of Infection in Developing Countries 9 (2015) 547–550. https://doi.org/10.3855/jidc.6923

[15] G.Y. Cheung, J.S. Bae, M. Otto, Pathogenicity and virulence of staphylococcus aureus, Virulence. 12 (2021) 547–569. https://doi:10.1080/21505594.2021.1878688.

[16] M. Bugnicourt, Dictionnaire de Microbiologie générale, La vie racontée par les bactéries. Livre, Eyrolles. (1995.). ISBN 13: 9782729845216.

[17] Pseudomonas aeruginosa. https://fr.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas

[18] B. Farida, S. Hamid, Revue Nature et Technologie. Détermination et caractérisation des sidérophores synthétisés par quelques souches de Pseudomonas spp. fluorescents phytobénéfiques, (2021). https://asjp.cerist.dz/en/article/144647.

[19] N.N. Urgancı, N. Yılmaz, G. Koçer Alaşalvar, Z. Yıldırım, Pseudomonas aeruginosa and Its Pathogenicity, Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology 10 (2022) 726–738. https://doi.org/10.24925/turjaf.v10i4.726-738.4986

[20] S. Crone, M. Vives-Flórez, L. Kvich, A.M. Saunders, M. Malone, M.H. Nicolaisen, E. Martínez-García, C. Rojas-Acosta, M. Catalina Gomez-Puerto, H. Calum, The environmental occurrence of Pseudomonas aeruginosa, Apmis 128 (2020) 220–231.

https://doi.org/10.1111/apm.13010

[21] M. Veron, Biologie de Pseudomonas aeruginosa, Médecine et Maladies Infectieuses. 13 (1983) 352–356. https://doi:10.1016/s0399-077x(83)80117-6

Références du chapitre VI

[22] L. Thabet, A.A. Messadi, B. Meddeb, M. Mbarek, A. Turki, S. Ben Redjeb, Profil bactériologique des infections urinaires chez la femme à l'Hôpital Aziza Othmana: étude à propos de 495 cas, Tunis Med 88 (2010) 898–901.

[23] E. Grela, A. Ząbek, A. Grabowiecka, Interferences in the optimization of the MTT assay for viability estimation of Proteus mirabilis, Avicenna J Med Biotechnol 7 (2015) 159. PMID: 26605010

[24] Proteus mirabilis. https://archive.org/details/CMPUJ036-macro

[25] L.M. Prescott, J.P. Harley, D.A. Klein, C.M. Bacq-Calberg, J. Dusart, Microbiologie. 2ème édition française, Éditions De Boeck Université, Bruxelles, Belgique (2003). SBN/ISSN/EAN : 978-2-8073-0802-2

[26] D. Drzewiecka, Significance and roles of proteus spp. bacteria in natural environments, Microbial Ecology. 72 (2016) 741–758. https://doi:10.1007/s00248-015-0720-6.

[27] T.A. Russo, C.M. Marr, Hypervirulent klebsiella pneumoniae, Clin Microbiol Rev 32 (2019),10–1128.https://doi.org/10.1128/cmr.00001-19

[28] Y. Chen, Y. Zhou, Z. Xu, Concurrent klebsiella pneumoniae liver abscess and infective endocarditis: A rare case report and literature review, IDCases. 38 (2024). https://doi:10.1016/j.idcr.2024.e02117.

[29] H.C. den Bakker, S. Warchocki, E.M. Wright, A.F. Allred, C. Ahlstrom, C.S. Manuel, et al., Listeria floridensis sp. nov., listeria aquatica sp. nov., listeria cornellensis sp. nov., listeria riparia sp. nov. and listeria grandensis sp. nov., from agricultural and Natural Environments, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 64 (2014) 1882–1889.
https://doi:10.1099/ijs.0.052720-0.

[30] Y. Chen, Y. Zhou, Z. Xu, Concurrent Klebsiella pneumoniae liver abscess and infective endocarditis: A rare case report and literature review, IDCases 38 (2024).

https://doi.org/10.1016/j.idcr.2024.e02117.

[31] D. Souna, I. Sefraoui, M. Drissi, Résistance aux antibiotiques des entérobactéries au niveau du CHU de Sidi Bel Abbes (Algérie), Microbiol. Hyg. Alim 23 (2011) 37–41.

[32] N. Sekhri-Arafa, F. Smati, Fréquence et marqueurs épidémiologiques de Klebsiella pneumoniae dans les services à haut risque infectieux au niveau du CHU Benbadis de Constantine.Thése, (2011).

Références du chapitre VI

[33] S.W. Kashem, D.H. Kaplan, Skin immunity to candida albicans, Trends in Immunology. 37 (2016) 440–450. https://doi:10.1016/j.it.2016.04.007.

[34] E. Segal, candida, still number one – what do we know and where are we going from there, Mycoses. 48 (2005) 3–11. https://doi.org/10.1111/j.1439-0507.2005.01103.x

[35] G. Younis, A. Kahwaji, Evaluation of Surface Roughness and Adherence of Candida Albicans on Some Denture Base and Denture Lining Materials (An in Vitro and in Vivo Study)", (2009). https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24336.53767

[36] Melda Yunita, Ruth Magdalena Lumbantobing, Ritha Tahitu, Antifungal Activity of Endophytic Bacteria Isolated from Miana Plants (Coleus scutellarioides (L.) Benth.) against Candida albicans, Folia Medica Indonesiana 59 (2023) 274–281. https://doi.org/10.20473/fmi.v59i3.43989.

[37] T. Jones, N.A. Federspiel, H. Chibana, J. Dungan, S. Kalman, B.B. Magee, et al., The diploid genome sequence of candida albicans, Proceedings of the National Academy of Sciences. 101 (2004) 7329–7334. https://doi:10.1073/pnas.0401648101

[38] G. Bouvenot, Essais cliniques : théorie, pratique et critique, Flammarion, (1995). ISBN 978-2-257-14224-1

[39] J. Mainil, Escherichia coli virulence factors, Veterinary Immunology and Immunopathology. 152 (2013) 2–12. https://doi:10.1016/j.vetimm.2012.09.032

[40] J.B. Kaper, J.P. Nataro, H.L. Mobley, Pathogenic *Escherichia coli*, Nature Reviews Microbiology. 2 (2004) 123–140. https://doi:10.1038/nrmicro818.

[41] M. Basavaraju, B.S. Gunashree, escherichia coli: An overview of main characteristics, *Escherichia Coli* - Old and New Insights. (2023). https://doi:10.5772/intechopen.105508.

[42] O. Tenaillon, D. Skurnik, B. Picard, E. Denamur, The population genetics of Commensal *Escherichia coli*, Nature Reviews Microbiology. 8 (2010) 207–217. https://doi:10.1038/nrmicro2298.

[43] M. Al-Oudat, M. Qadir, The halophytic flora of Syria, International Center for Agricultural Research in the Dry Areas (ICARDA), Aleppo, Syria 186 (2011).

https://hdl.handle.net/20.500.11766/67256

Références du chapitre VI

[44] F. Saleh, F. Kheirandish, H. Azizi, M. Azizi, Molecular diagnosis and characterization of *bacillus subtilis* isolated from burn wound in Iran, Research in Molecular Medicine. 2 (2014) 40–44. https://doi:10.18869/acadpub.rmm.2.2.40.

[45] F. Sahir-Halouane, S. Hamid, R. Ouledtaleb, Z. Oukali, F. Benzina, Évaluation de l'activité larvicide de *Bacillus thuringiensis* vis à vis des larves du 4ème stade de moustique domestique Culex pipiens (Diptera :Culicidae) Afrique science 18(1) (2021) 90-99, 2021.

ISSN 1813-548X, http://www.afriquescience.net.

[46] Á.T. Kovács, Bacillus subtilis, Trends in Microbiology. 27 (2019) 724–725. https://doi:10.1016/j.tim.2019.03.008

[47] A.M. Earl, R. Losick, R. Kolter, Ecology and genomics of *bacillus subtilis*, Trends in Microbiology. 16 (2008) 269–275. https://doi:10.1016/j.tim.2008.03.004.

[48] A.J. Huh, Y.J. Kwon, "nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotic's resistant era, Journal of Controlled Release. 156 (2011) 128–145. https://doi:10.1016/j.jconrel.2011.07.002.

[49] N. Beyth, Y. Houri-Haddad, A. Domb, W. Khan, R. Hazan, Alternative antimicrobial approach: Nano-Antimicrobial Materials, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 2015 (2015) 1–16. https://doi:10.1155/2015/246012.

[50] A.J. Huh, Y.J. Kwon, "nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotic's resistant era, Journal of Controlled Release. 156 (2011) 128–145. https://doi:10.1016/j.jconrel.2011.07.002.

[51] M.A. Gatoo, S. Naseem, M.Y. Arfat, A. Mahmood Dar, K. Qasim, S. Zubair, Physicochemical properties of nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations, BioMed Research International. 2014 (2014) 1–8. https://doi:10.1155/2014/498420.

[52] E.-H. Imroi, Nanomatériaux microbicides à base d'oxydes métalliques : Mécanisme d'action et Procédés de mise en forme. Thèse de doctorat. Université Paris-Nord-Paris XIII. (2024). https://theses.hal.science/tel-05064333/.

[53] Y.-W. Huang, C. Wu, R.S. Aronstam, Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: Recent insights from in vitro studies, Materials. 3 (2010) 4842–4859.

https://doi:10.3390/ma3104842.

[54] B. Halliwell, Reactive species and antioxidants. redox biology is a fundamental theme of aerobic life, Plant Physiology. 141 (2006) 312–322. https://doi:10.1104/pp.106.077073.

[55] T.M. Paravicini, R.M. Touyz, NADPH oxidases, reactive oxygen species, and hypertension, Diabetes Care. 31 (2008). https://doi:10.2337/dc08-s247.

[56] H. Wu, J.-J. Yin, W.G. Wamer, M. Zeng, Y.M. Lo, Reactive oxygen species-related activities of nano-iron metal and nano-iron oxides, Journal of Food and Drug Analysis. 22 (2014) 86–94. https://doi:10.1016/j.jfda.2014.01.007.

[57] A. Kumar, A.K. Pandey, S.S. Singh, R. Shanker, A. Dhawan, Engineered zno and TiO_2 nanoparticles induce oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of escherichia coli, Free Radical Biology and Medicine. 51 (2011) 1872–1881.

https://doi:10.1016/j.freeradbiomed.2011.08.025.

[58] K.B. Holt, A.J. Bard, Interaction of silver(i) ions with the respiratory chain ofescherichia coli: an electrochemical and scanning electrochemical microscopy study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag^+, Biochemistry. 44 (2005) 13214–13223.

https://doi:10.1021/bi0508542.

[59] R. Dadi, Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne, Thèse de doctorat. Université Paris-Nord-Paris XIII. (2019). https://theses.hal.science/tel-03119316/

[60] N. Esfandiari, A. Simchi, R. Bagheri, Size tuning of Ag-decorated TiO_2 nanotube arrays for improved bactericidal capacity of orthopedic implants, J Biomed Mater Res A 102 (2014) 2625–2635.

https://doi.org/10.1002/jbm.a.34934

[61] S. Gurunathan, J.W. Han, D.-N. Kwon, J.-H. Kim, Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against gram-negative and gram-positive bacteria, Nanoscale Research Letters. 9 (2014). https://doi:10.1186/1556-276x-9-373.

[62] K. Deplanche, I. Caldelari, I.P. Mikheenko, F. Sargent, L.E. Macaskie, Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic pd (0) nanoparticles by bioreduction of pd(ii) using escherichia coli mutant strains, Microbiology. 156 (2010) 2630–2640.

https://doi:10.1099/mic.0.036681-0

Références du chapitre VI

[63] S.-H. Cha, J. Hong, M. McGuffie, B. Yeom, J.S. VanEpps, N.A. Kotov, Shape-dependent biomimetic inhibition of enzyme by nanoparticles and their antibacterial activity, ACS Nano. 9 (2015) 9097–9105. https://doi:10.1021/acsnano.5b03247.

[64] J.B. Prasannakumar, Y.S. Vidya, K.S. Anantharaju, G. Ramgopal, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, et al., Bio-mediated route for the synthesis of shape tunable Y_2O_3: Tb^{3+} nanoparticles: Photoluminescence and antibacterial properties, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 151 (2015) 131–140. https://doi:10.1016/j.saa.2015.06.081.

[65] X. Hong, J. Wen, X. Xiong, Y. Hu, Shape effect on the antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized via a microwave-assisted method, Environmental Science and Pollution Research. 23 (2015) 4489–4497. https://doi:10.1007/s11356-015-5668-z.

[66] L. Actis, A. Srinivasan, J.L. Lopez-Ribot, A.K. Ramasubramanian, J.L. Ong, Effect of silver nanoparticle geometry on methicillin susceptible and resistant *staphylococcus aureus*, and osteoblast viability, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 26 (2015). https://doi:10.1007/s10856-015-5538-8.

[67] M. Gao, L. Sun, Z. Wang, Y. Zhao, Controlled synthesis of Ag nanoparticles with different morphologies and their antibacterial properties, Materials Science and Engineering: C. 33 (2013) 397–404. https://doi:10.1016/j.msec.2012.09.005.

[68] M. Ben-Sasson, K.R. Zodrow, Q. Genggeng, Y. Kang, E.P. Giannelis, M. Elimelech, Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties, Environmental Science & Technology. 48 (2013) 384–393. https://doi:10.1021/es404232s.

[69] G. Rajakumar, A.A. Rahuman, S.M. Roopan, V.G. Khanna, G. Elango, C. Kamaraj, et al., Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 91 (2012) 23–29. https://doi:10.1016/j.saa.2012.01.011.

[70] I.V. Sukhorukova, A.N. Sheveyko, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.Y. Zhitnyak, N.A. Gloushankova, E.A. Denisenko, et al., Toward bioactive yet antibacterial surfaces, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 135 (2015) 158–165. https://doi:10.1016/j.colsurfb.2015.06.059.

Références du chapitre VI

[71] M. Arakha, S. Pal, D. Samantarrai, T.K. Panigrahi, B.C. Mallick, K. Pramanik, et al., Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface, Scientific Reports. 5 (2015). https://doi:10.1038/srep14813.

[72] A.F. Radovic-Moreno, T.K. Lu, V.A. Puscasu, C.J. Yoon, R. Langer, O.C. Farokhzad, Surface charge-switching polymeric nanoparticles for bacterial cell wall-targeted delivery of antibiotics, ACS Nano. 6 (2012) 4279–4287. https://doi:10.1021/nn3008383.

[73] M. Saliani, R. Jalal, E. Kafshadre. Goharshadi, Effects of ph and temperature on antibacterial activity of zinc oxide nanofluid against E. Coli O157:H7 and Staphylococcus aureus, Jundishapur Journal of Microbiology. 8 (2015). https://doi:10.5812/jjm.17115.

[74] A.F. Radovic-Moreno, T.K. Lu, V.A. Puscasu, C.J. Yoon, R. Langer, O.C. Farokhzad, Surface charge-switching polymeric nanoparticles for bacterial cell wall-targeted delivery of antibiotics, ACS Nano. 6 (2012) 4279–4287. https://doi:10.1021/nn3008383.

[75] R.P. Sharma, S.D. Raut, R.M. Mulani, A.S. Kadam, R.S. Mane, Sol–gel auto-combustion mediated cobalt ferrite nanoparticles: a potential material for antimicrobial applications, Int Nano Lett 9 (2019) 141–147. https://doi.org/10.1007/s40089-019-0268-4.

[76] J.M.A. Sulaiman, S.M. Hamdoon, G.Y. Abdulrahman, Antibacterial activity of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles against oral enterococci, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publications Ltd, 2021: pp. 150–159. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1021.150.

[77] W. Pajerski, D. Ochonska, M. Brzychczy-Wloch, P. Indyka, M. Jarosz, M. Golda-Cepa, Z. Sojka, A. Kotarba, Attachment efficiency of gold nanoparticles by Gram-positive and Gram-negative bacterial strains governed by surface charges, Journal of Nanoparticle Research 21 (2019) 186. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4617-z

[78] D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, A. Ianculescu, E. Vasile, G. Marinescu, S. Preda, L. Diamandescu, O. Oprea, M. Popa, C. Saviuc, M.C. Chifiriuc, Synthesis and Characterization of Chitosan-Coated Cobalt Ferrite Nanoparticles and Their Antimicrobial Activity, J Inorg Organomet Polym Mater 28 (2018) 1932–1941. https://doi.org/10.1007/s10904-018-0870-3.

[79] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, K. Sabri, C. Hachemi, K. Taibi, A. Addou, Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I, Journal of Nanoparticle Research 26 (2024). https://doi.org/10.1007/s11051-024-06054-8.

Références du chapitre VI

[80] F.Z. Benkrifa, F. Abdelmalek, S. Daoui, K. Sabri, A. Bouchama, A. Caglar, H. Kivrak, A. Addou, Magnesium-doped Cobalt ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) as high-performance catalysts for Hydrogen generation via $NaBH_4$ methanolysis, Mater Res Bull 189 (2025). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113461.

[81] V. Kumar, V. Bhasin, S. Kumari, S. Kaur, V. Kumar Chalotra, R. Jasrotia, S. Thakur, J. Ahmed, A. Mehtab, T. Ahmad, R. Singh, S. kumar Godara, Spinel nanoferrite ($CoFe_2O_4$): The impact of Cr doping on its structural, surface morphology, magnetic, and antibacterial activity traits, (2022). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113026https.

[82] D. Gheidari, M. Mehrdad, S. Maleki, S. Hosseini, Synthesis and potent antimicrobial activity of $CoFe_2O_4$ nanoparticles under visible light, Heliyon 6 (2020).

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05058.

[83] I. El Hajjar, M. Al Bitar, R. Zahr, S. Zahr, M. Khalil, R. Awad, Fabrication, characterization, and antibacterial activity of ferrite, chromite, and aluminate nanoparticles, Mater Res Express 11 (2024). https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad1774.

[84] J.M.A. Sulaiman, S.M. Hamdoon, G.Y. Abdulrahman, Antibacterial activity of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles against oral enterococci, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publications Ltd, 2021: pp. 150–159. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1021.150.

[85] M.M. Ismail, S.N. Rafeeq, J.M.A. Sulaiman, A. Mandal, Electromagnetic interference shielding and microwave absorption properties of cobalt ferrite $CoFe_2O_4$/polyaniline composite, Appl Phys A Mater Sci Process 124 (2018). https://doi.org/10.1007/s00339-018-1808-x.

[86] O. Yamamoto, Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide, International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 643–646. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0.

[87] D.L. Nelson, E.P. Kennedy, Magnesium transport in *Escherichia coli*, Journal of Biological Chemistry. 246 (1971) 3042–3049. https://doi:10.1016/s0021-9258(18)62288-4.

[88] T. He, D. Xie, J. Ni, X. Cai, Z. Li, Investigating the effect of copper and magnesium ions on nitrogen removal capacity of pure cultures by modified non-competitive inhibition model, Ecotoxicol Environ Saf 170 (2019) 479–487. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.12.019.

Références du chapitre VI

[89] N.Y.T. Nguyen, N. Grelling, C.L. Wetteland, R. Rosario, H. Liu, Antimicrobial Activities and Mechanisms of Magnesium Oxide Nanoparticles (nMgO) against Pathogenic Bacteria, Yeasts, and Biofilms, Sci Rep 8 (2018). https://doi.org/10.1038/s41598-018-34567-5.

[90] D.A. Robinson, R.W. Griffith, D. Shechtman, R.B. Evans, M.G. Conzemius, In vitro antibacterial properties of magnesium metal against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*, Acta Biomater 6 (2010) 1869–1877. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2009.10.007.

[91] S. Kaur, V.K. Chalotra, R. Jasrotia, V. Bhasin, Suman, S. Kumari, S. Thakur, J. Ahmed, A. Mehtab, T. Ahmad, R. Singh, S. kumar Godara, Spinel nanoferrite ($CoFe_2O_4$): The impact of Cr doping on its structural, surface morphology, magnetic, and antibacterial activity traits, Opt Mater (Amst) 133 (2022). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113026.

[92] S. Thankachan, M. V. Femsy, N. John, Influence of silver doping on the structural properties of magnesium ferrite nanoparticles and its possible antibacterial activity, in: Mater Today Proc, Elsevier Ltd, 2019: pp. 289–293. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.456.

[93] Y. Liu, R. Han, J. Wang, P. Yang, F. Wang, B. Yang, Magnesium sensing regulates intestinal colonization of enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7, MBio 11 (2020) 1–17.

https://doi.org/10.1128/mBio.02470-20.

[94] A. Lagashetty, A. Pattar, S.K. Ganiger, Synthesis, characterization and antibacterial study of Ag doped magnesium ferrite nanocomposite, Heliyon 5 (2019).

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01760.

[95] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, Angewandte Chemie - International Edition 46 (2007) 1222–1244. https://doi.org/10.1002/anie.200602866.

[96] A.K. Vishwakarma, B. Sen Yadav, J. Singh, S. Sharma, N. Kumar, Antibacterial activity of PANI coated $CoFe_2O_4$ nanocomposite for gram-positive and gram-negative bacterial strains, Mater Today Commun 31 (2022). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103229.

[97] M.A. Ansari, R. Govindasamy, M.Y. Begum, M. Ghazwani, A. Alqahtani, M.N. Alomary, Y.F. Jamous, S.A. Alyahya, S. Asiri, F.A. Khan, M.A. Almessiere, A. Baykal, Bioinspired ferromagnetic

$CoFe_2O_4$ nanoparticles: Potential pharmaceutical and medical applications, Nanotechnol Rev 12 (2023). https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0575.

[98] Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen, Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles, ACS Nano 6 (2012) 5164–5173. https://doi.org/10.1021/nn300934k.

[99] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism, Nanomicro Lett 7 (2015) 219–242. https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x.

[100] Y. Su, X. Zheng, Y. Chen, M. Li, K. Liu, Alteration of intracellular protein expressions as a key mechanism of the deterioration of bacterial denitrification caused by copper oxide nanoparticles, Sci Rep 5 (2015). https://doi.org/10.1038/srep15824.

[101] J.A. Imlay, S.M. Chin, S. Linn, Toxic DNA damage by hydrogen peroxide through the Fenton reaction in vivo and in vitro, Science (1979) 240 (1988) 640–642. DOI: 10.1126/science.2834821

[102] A. Aditya, S. Chattopadhyay, D. Jha, H.K. Gautam, S. Maiti, M. Ganguli, Zinc Oxide Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids Show High Antimicrobial Efficacy to Skin-Specific Bacteria, ACS Appl Mater Interfaces 10 (2018) 15401–15411.

https://doi.org/10.1021/acsami.8b01463.

[103] S.S. Nanda, D.K. Yi, K. Kim, Study of antibacterial mechanism of graphene oxide using Raman spectroscopy, Sci Rep 6 (2016). https://doi.org/10.1038/srep28443.

[104] J.-L. Fauchère, J.-L. Avril, Bactériologie générale et médicale, Ellipses, (2002). SBN : 9782729807474

[105] J. Pincemail, M. Meurisse, R. Limet, J.O. Defraigne, Espèces oxygénées activées, antioxydants et cancer, Vaisseaux, Coeur, Poumons 4 (1999) 6–11.

[106] B. Halliwell, J.M. Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine. (2015). https://doi:10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001.

[107] L.A. Pham-Huy, H. He, C. Pham-Huyc, Free radicals, antioxidants in disease and health, International Journal of Biomedical Science. 4 (2008) 89–96. https://doi:10.59566/ijbs.2008.4089.

Références du chapitre VI

[108] A.P. Bidie, B.B. N'guessan, A.F. Yapo, J.D. N'Guessan, A.J. Djaman, Activités antioxydantes de dix plantes medicinales de la pharmacopée ivoirienne., Sciences & Nature 8 (2011) 1–12. Vol. 8 No. 1-2 (2011)

[109] J. Goudable, A. Favier, Radicaux Libres Oxygénés et antioxydants, Nutrition Clinique et Métabolisme. 11 (1997) 115–120. https://doi:10.1016/s0985-0562(97)80058-1.

[110] M. Martínez-Cayuela, Oxygen free radicals and human disease, Biochimie. 77 (1995) 147–161. . https://doi:10.1016/0300-9084(96)88119-3.

[111] F. Tessier, P. Marconnet, Radicaux Libres, Systèmes Antioxydants et exercice, Science & Sports. 10 (1995) 1–13. https://doi:10.1016/0765-1597(96)89350-6.

[112] D. Durand, M. Damon, M. Gobert, Le stress oxydant chez les animaux de rente : Principes Généraux, Cahiers de Nutrition et de Diététique. 48 (2013) 218–224.

https://doi:10.1016/j.cnd.2013.04.005.

[113] X. Leverve, Stress oxydant et antioxydants, Cahiers de Nutrition et de Diététique. 44 (2009) 219–224. https://doi:10.1016/j.cnd.2009.09.001.

[114] A. Kumari, P. Kakkar, Screening of antioxidant potential of selected barks of Indian medicinal plants by multiple in vitro assays, Biomedical and Environmental Sciences. 21 (2008) 24–29. https://doi:10.1016/s0895-3988(08)60003-3.

[115] M. Valko, K. Jomova, C.J. Rhodes, K. Kuča, K. Musílek, Redox- and non-redox-metal-induced formation of free radicals and their role in human disease, Archives of Toxicology. 90 (2015) 1–37. https://doi:10.1007/s00204-015-1579-5.

[116] V.I. Lushchak, Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification, Chemico-Biological Interactions. 224 (2014) 164–175. https://doi:10.1016/j.cbi.2014.10.016.

[117] J. Pincemail, J.O. Defraigne, Le CoEnzyme Q10 ou ubiquinone : un antioxydant particulier, Vaisseaux, Coeur, Poumon. 8 (2), 55 60 (2003).

[118] S.C. Kinsky, J.E. Loader, S.H. Benedict, Phorbol ester activation of phospholipase D in human monocytes but not peripheral blood lymphocytes, Biochemical and Biophysical Research Communications. 162 (1989) 788–793. https://doi:10.1016/0006-291x(89)92379-6.

Références du chapitre VI

[119] I. Fridovich, Superoxide dismutases, Annual Review of Biochemistry. 44 (1975) 147–159. https://doi:10.1146/annurev.bi.44.070175.001051.

[120] B. Halliwell, J.M. Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine. (2015). https://doi:10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001.

[121] J.M. McCord, I. Fridovich, Superoxide dismutase: The first twenty years (1968–1988), Free Radical Biology and Medicine. 5 (1988) 363–369. https://doi:10.1016/0891-5849(88)90109-8.

[122] B. Baudin, Oxidative stress and cardiovascular pathology., Mt Cardio 2 (2006) 43–52.

[123] P.K. Maurya, C. Noto, L.B. Rizzo, A.C. Rios, S.O.V. Nunes, D.S. Barbosa, et al., The role of oxidative and nitrosative stress in accelerated aging and major depressive disorder, Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry. 65 (2016) 134–144.

https://doi:10.1016/j.pnpbp.2015.08.016.

[124] J. Pincemail, S. Vanbelle, U. Gaspard, G. Collette, J. Haleng, J.P. Cheramy-Bien, et al., Effect of different contraceptive methods on the oxidative stress status in women aged 40–48 years from the Elan study in the Province of Liège, Belgium, Human Reproduction. 22 (2007) 2335–2343. https://doi:10.1093/humrep/dem146.

[125] K.H. Al-Gubory, P.A. Fowler, C. Garrel, The roles of cellular reactive oxygen species, oxidative stress and antioxidants in pregnancy outcomes, Int J Biochem Cell Biol.; Cell Biology. 42 (2010) 1634–1650. https://doi:10.1016/j.biocel.2010.06.001.

[126] M. Gardès-Albert, Aspects physico-chimiques des espèces réactives de l'oxygène, Annales Pharmaceutiques Françaises. 64 (2006) 365–372. https://doi:10.1016/s0003-4509(06)75331-7.

[127] M. Sharifi-Rad, N.V. Anil Kumar, P. Zucca, E.M. Varoni, L. Dini, E. Panzarini, et al., Lifestyle, oxidative stress, and antioxidants: Back and forth in the pathophysiology of chronic diseases, Frontiers in Physiology. 11 (2020). https://doi:10.3389/fphys.2020.00694.

[128] J. Delattre, J.-L. Beaudeux, D. Bonnefont-Rousselot, Radicaux libres et stress oxydant : aspects biologiques et pathologiques, Editions Tec & Doc, (2005). ISBN 2-7430-0700-1

[129] P. Lacolley, D. Babuty, C. Boulanger, B. Ghaleh, G. Loirand, F. Pinet, J. Samuel, Biologie et pathologie du coeur et des vaisseaux, John Libbey Eurotext, (2007). ISBN **:** 9782742015818

Références du chapitre VI

[130] G. Panfili, A. Fratianni, M. Irano, Normal phase high-performance liquid chromatography method for the determination of tocopherols and tocotrienols in cereals, Journal of Agricultural and Food Chemistry. 51 (2003) 3940–3944. https://doi:10.1021/jf030009v.

[131] A.R. Smith, S.V. Shenvi, M. Widlansky, J.H. Suh, T.M. Hagen, Lipoic acid as a potential therapy for chronic diseases associated with oxidative stress, Current Medicinal Chemistry. 11 (2004) 1135–1146. https://doi:10.2174/0929867043365387.

[132] R. Spector, C.E. Johanson, The nexus of vitamin homeostasis and DNA synthesis and modification in Mammalian brain, Molecular Brain.7 (2014) 3. https://doi:10.1186/1756-6606-73.

[133] C.-C. Sung, Y.-C. Hsu, C.-C. Chen, Y.-F. Lin, C.-C. Wu, Oxidative stress and nucleic acid oxidation in patients with chronic kidney disease, Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2013 (2013) 1–15. https://doi:10.1155/2013/301982.

[134] B. Fabrice, S. Aly, K. Donatien, O. Laurencia, G.O. Heny, S. Boubacar, et al., Storage influence on beta-carotene and alpha-tocopherol contents of solar-dried spirulina platensis (spirulina), African Journal of Food Science. 9 (2015) 546–554. https://doi:10.5897/ajfs2015.1283.

[135] A.M. Pisoschi, A. Pop, The role of antioxidants in the chemistry of Oxidative Stress: A Review, European Journal of Medicinal Chemistry. 97 (2015) 55–74.

https://doi:10.1016/j.ejmech.2015.04.040.

[136] Y. Baratli, Etude de la toxicité des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) chez le rat : analyses mitochondriales et du stress oxydant, Thèse de doctorat. Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie). (2015). https://theses.hal.science/tel-01361892/

[137] L. Guo, M.-Y. Xie, A.-P. Yan, Y.-Q. Wan, Y.-M. Wu, Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC–MS, Analytical and Bioanalytical Chemistry. 386 (2006) 1881–1887. https://doi:10.1007/s00216-006-0738-1.

[138] D. Yu, M.-C. Hung, Overexpression of erbb2 in cancer and erbb2-targeting strategies, Oncogene. 19 (2000) 6115–6121. https://doi:10.1038/sj.onc.1203972.

[139] S.M. Barlow, Toxicological aspects of antioxidants used as food additives, Food Antioxidants. (1990) 253–307. https://doi:10.1007/978-94-009-0753-9_7.

Références du chapitre VI

[140] N. Ito, S. Fukushima, H. Tsuda, Carcinogenicity and modification of the carcinogenic response by BHA, BHT, and other antioxidants, CRC Critical Reviews in Toxicology. 15 (1985) 109–150. https://doi:10.3109/10408448509029322.

[141] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations, Beilstein Journal of Nanotechnology. 9 (2018) 1050–1074. https://doi:10.3762/bjnano.9.98.

[142] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari, Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications, Adv Colloid Interface Sci 265 (2019) 29–44.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.003

[143] D. González-Flores, J. Espino, J.A. Pariente, Antioxidant potential of nanomaterials, Turkish Journal of Biology 47 (2023) 218–235. https://doi.org/10.55730/1300-0152.2658.

[144] D. Ozcelik, R. Ozaras, Z. Gurel, H. Uzun, S. Aydin, Copper-mediated oxidative stress in Rat liver, Biological Trace Element Research. 96 (2003) 209–216. https://doi:10.1385/bter:96:1-3:209.

[145] L. Georgieva, A. Gadjalova, D. Mihaylova, A. Pavlov, Achillea millefolium L.-phytochemical profile and in vitro antioxidant activity., Int Food Res J 22 (2015). ISSN1985-4668

[146] O. Rop, J. Mlček, T. Juríková, M. Valšíková, J. Sochor, V. Řezníček, D. Kramářová, Phenolic content, antioxidant capacity, radical oxygen species scavenging and lipid peroxidation inhibiting activities of extracts of five black chokeberry (Aronia melanocarpa (Michx.) Elliot) cultivars, Journals of Medicinal Plants Research (2010). ISSN 1996-0875.

[147] J. Ring, M. Chaung, The FRAP assay: Allowing students to assess the anti-oxidizing ability of green tea and more, Journal of Student Science and Technology. 8 (2015).

https://doi:10.13034/jsst.v8i3.60.

[148] R.L. Prior, Oxygen radical absorbance capacity (ORAC): New horizons in relating dietary antioxidants/bioactives and health benefits, Journal of Functional Foods. 18 (2015) 797–810. https://doi:10.1016/j.jff.2014.12.018.

[149] Y. Yabuta, H. Fujimura, C.S. Kwak, T. Enomoto, F. Watanabe, Antioxidant activity of the phycoerythrobilin compound formed from a dried Korean purple laver (Porphyra sp.) during in vitro digestion, Food Science and Technology Research. 16 (2010) 347–352.

https://doi:10.3136/fstr.16.347.

[150] K. Bouhadjra l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge, Thèse de doctorat. UMMTO. (2011)

[151] P. Kumar, A. Kaushik, S. Kumar, N. Thakur, Chemical and green synthesized Co/Ni-doped hematite nanoparticles for enhancing the photocatalytic and antioxidant properties, Physica Scripta. 99 (2024) 105960. https://doi:10.1088/1402-4896/ad7329.

[152] N. Bentarhlia, M. Elansary, M. Belaiche, Y. Mouhib, O.M. Lemine, H. Zaher, et al., Evaluating of novel Mn–Mg–Co ferrite nanoparticles for biomedical applications: From synthesis to biological activities, Ceramics International. 49 (2023) 40421–40434.

https://doi:10.1016/j.ceramint.2023.10.017.

[153] R. Naik, S.A. Shivashankar, P.J. Bindu, In-vitro antioxidant and anticancer activities of $MnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized using spinach leaves extract, Applied NanoMedicine 2 (2022) 330. 10.1016/j.nanoso.2021.100815

[154] D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, J.M. Calderon-Moreno, O.C. Mocioiu, S. Preda, et al. Green synthesis methods of $CoFe_2O_4$ and Ag-$CoFe_2O_4$ nanoparticles using Hibiscus extracts and their antimicrobial potential, Journal of Nanomaterials. 2016 (2016) 1–12.

https://doi:10.1155/2016/2106756.

[155] M. Khosravani Farahani, R. Fareghi-Alamdari, A.R. Kiasat, Cooperative activation in the synthesis of flavanone antioxidants using a simple and highly efficient magnetically recoverable nano-Cu-$CoFe_2O_4$ catalyst, Polycyclic Aromatic Compounds. 38 (2016) 464–478.

https://doi:10.1080/10406638.2016.1255233.

[156] A. Al-Hunaiti, M. Zihlif, T.A. Thiab, W. Al-Awaida, H.J. Al-Ameer, A. Imraish, Magnetic nanoparticle-based combination therapy: Synthesis and in vitro proof of concept of $CrFe_2O_4$-rosmarinic acid nanoparticles for anti-inflammatory and antioxidant therapy, PLoS One 19 (2024). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0297716.

[157] N. Bentarhlia, M. Elansary, M. Belaiche, Y. Mouhib, O.M. Lemine, H. Zaher, et al., Evaluating of novel Mn–Mg–Co ferrite nanoparticles for biomedical applications: From synthesis to biological activities, Ceramics International. 49 (2023) 40421–40434.

https://doi:10.1016/j.ceramint.2023.10.017.

[158] E.S.R. El-Sayed, H.K. Abdelhakim, Z. Zakaria, Extracellular biosynthesis of cobalt ferrite nanoparticles by Monascus purpureus and their antioxidant, anticancer and antimicrobial activities: Yield enhancement by gamma irradiation, Materials Science and Engineering C 107 (2020). https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110318.

[159] A.S. Hathout, A. Aljawish, B.A. Sabry, A.A. El-Nekeety, M.H. Roby, N.M. Deraz, S.E. Aly, M.A. Abdel-Wahhab, Synthesis and characterization of cobalt ferrites nanoparticles with cytotoxic and antimicrobial properties, J Appl Pharm Sci 7 (2017) 86–92.

https://doi.org/10.7324/JAPS.2017.70111.

[160] J. Panda, S. Das, S. Kumar, B. Tudu, R. Sarkar, Investigation of antibacterial, antioxidant, and anticancer properties of hydrothermally synthesized cobalt ferrite nanoparticles, Appl Phys A Mater Sci Process 128 (2022). https://doi.org/10.1007/s00339-022-05700-z.

[161] S. Kanagesan, M. Hashim, S.A.B. Aziz, I. Ismail, S. Tamilselvan, N.B. Alitheen, M.K. Swamy, B.P. Chandra Rao, Evaluation of antioxidant and cytotoxicity activities of copper ferrite ($CuFe_2O_4$) and zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) nanoparticles synthesized by sol-gel self-combustion method, Applied Sciences (Switzerland) 6 (2016). https://doi.org/10.3390/app6090184.

[162] N. Bhuvaneshwari, M. Arulmathi, R. Venkatesh, R. BoopathiRaja, H. Al-lohedan, R. Balu, M. Parthibavarman, Green synthesis of Zn-doped $NiFe_2O_4$ nanoparticles using Hibiscus rosa-sinensis leaf extract: optical, photocatalytic, and antioxidant properties, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 35 (2024). https://doi.org/10.1007/s10854-024-12498-4.

[163] P.C. Calder, R. Albers, J.-M. Antoine, S. Blum, R. Bourdet-Sicard, G.A. Ferns, et al., Inflammatory disease processes and interactions with nutrition, British Journal of Nutrition. 101 (2009) 1–45. https://doi:10.1017/s0007114509377867.

[164] D.A. Dorward, C.D. Lucas, A.G. Rossi, C. Haslett, K. Dhaliwal, Imaging inflammation: Molecular strategies to visualize key components of the inflammatory cascade, from initiation to resolution, Pharmacology & Therapeutics. 135 (2012) 182–199.

https://doi:10.1016/j.pharmthera.2012.05.006.

[165] B. Weill, F. Batteux, Immunopathologie et réactions inflammatoires, De Boeck Supérieur, 2003. SBN/ISSN/EAN :978-2-8041-4177-6

Références du chapitre VI

[166] M.C. Rousselet, J.M. Vignaud, P. Hofman, F.P. Chatelet, Inflammation et pathologie inflammatoire, Association Française Des Enseignants et Chercheurs En Anatomie Pathologie (2005) 1–57.

[167] G. Harvanová, S. Duranková, Inflammatory process: Factors inducing inflammation, forms and manifestations of inflammation, immunological significance of the inflammatory reaction, Alergologia Polska-Polish Journal of Allergology 12 (2025) 54–61.

https://doi.org/10.5114/pja.2025.147674

[168] R.R. Rich, T.A. Fleisher, H.W. Schroeder Jr, C.M. Weyand, D.B. Corry, J.M. Puck, Clinical Immunology E-Book: Principles and Practice, Elsevier Health Sciences, (2022). eBook ISBN: 9780443285226

[169] C. Pasquier, Stress oxydatif et inflammation, Revue Française Des Laboratoires. 1995 (1995) 87–92. https://doi:10.1016/s0338-9898(95)80364-5.

[170] É. Espinosa, P. Chillet, Immunologie, Ellipses, (2010). ISBN : 978-2-7298-6076-9

[171] M. Ndiaye, G. Sy, A. Dièye, M. Touré, B. Faye, Evaluation de l'activité anti-inflammatoire de feuilles d'annona reticulata (annonaceae) sur l'œdème aigu de la patte de rat induit par la carragénine, Pharm. Méd. Trad. Afr 15 (2006) 179–186.

[172] P. Magnard, La réaction inflammatoire aiguë, (2000).

[173] C.N. Serhan, P.A. Ward, D.W. Gilroy, Fundamentals of inflammation, Cambridge University Press, (2010). Cambridge University Press: New York. ISBN: (Hardcover) 978-0521887298.

[174] D. Muster, Médicaments de l'inflammation, EMC - Stomatologie. 1 (2005) 21–29. https://doi:10.1016/j.emcsto.2005.01.005.

[175] C. Grunfeld, Leptin and the immunosuppression of malnutrition, Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism. 87 (2002) 3038–3039. https://doi:10.1210/jc.87.7.3038.

[176] S. Faure, Anti-inflammatoires stéroïdiens, Actualités Pharmaceutiques. 48 (2009) 51–56. https://doi:10.1016/s0515-3700(09)70493-8.

[177] R. Berrady, W. Bono, Comment je préviens les effets secondaires d'une corticothérapie au long cours, Annales de Médecine et de Thérapeutique 2 (2010) 81–84.

Références du chapitre VI

[178] S. Bacchi, P. Palumbo, A. Sponta, M.F. Coppolino, Clinical pharmacology of non-steroidal anti-inflammatory drugs: A Review, Anti-Inflammatory; Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry. 11 (2012) 52–64. https://doi:10.2174/187152312803476255.

[179] G. Orliaguet, O. Gall, F. Benabess-Lambert, Nouveautés concernant les anti-inflammatoires stéroïdiens et non stéroïdiens, Le Praticien En Anesthésie Réanimation. 17 (2013) 228–237. https://doi:10.1016/j.pratan.2013.08.002.

[180] S. Clement–Guercia, Les intoxications des animaux de compagnie par les médicaments à usage humain, Vétérinaire.Thése de doctorat. Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort. (2003).

[181] S. Saraf, NSAIDs Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: An Overview, PharmaMed Press, 2008. https:// doi:10.1007/springerreference_122846

[182] S.S. Naik, Inflammatory process and screening methods for anti-inflammatory agents- a review, J Postgrad Med (1976) 5–21.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse apporte une contribution significative à l'avancement de la compréhension des propriétés et des applications des nanoferrites, qui ont été synthétisées, modifiées et étudiées dans divers contextes, notamment les domaines de l'environnement, de l'énergie et de la biologie.

En utilisant des techniques analytiques avancées, l'impact des compositions chimiques, des nanostructures et des facteurs opérationnels sur les propriétés catalytiques, magnétiques et de surface de ces matériaux a été évalué de manière approfondie. Cette approche multidimensionnelle a permis d'extraire des résultats précis qui enrichissent la compréhension de la relation entre la structure et la fonction, ouvrant ainsi de nouvelles voies pour l'application de ces matériaux dans des solutions innovantes et durables.

Quatre systèmes de nanoferrites spinelles modifiées ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) avec (x = 0 ; 0,25 ; 0,375 ; 0,625 ; 0,75 et 1) ont été caractérisés à l'aide de techniques analytiques physiques et chimiques avancées (DRX IRTF, Raman, MEB-EDS, VSM). Des études approfondies de la série $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ont également intégré les techniques TPR, TPO, TPD, ainsi que l'analyse de la bande interdite pour mieux comprendre la relation entre la structure, la composition et la fonction.

Les principaux résultats obtenus à partir des caractérisations physiques et chimiques sont les suivants :**Diffraction des rayons X (DRX) :** tous les nanomatériaux préparés ont cristallisé dans une structure spinelle cubique pure (groupe spatial Fd-3m) sans formation de phase secondaire. Les analyses de Rietveld ont révélé que les substitutions de cations affectaient de manière significative les constantes de réseau, avec une diminution progressive des paramètres de réseau, en particulier lorsque Mg^{2+} était substitué par Co^{2+} ou Zn^{2+}. Les tailles de cristaux calculées variaient de 16 à 30 nm, en fonction de la composition.

- **Spectres IRTF :** des pics clairs dans la plage de 400–600 cm^{-1}, caractéristiques des liaisons M–O dans la structure spinelle, ont été observés. Deux modes de vibration principaux ont été identifiés : le premier (ν_1) dans la plage de 550–600 cm^{-1}, associé aux sites tétraédriques, et le second (ν_2) dans la plage de 400–450 cm^{-1}, correspondant aux sites octaédriques. Les déplacements de ces bandes, par rapport aux valeurs typiques, reflètent l'influence de la composition élémentaire et des variations des rayons ioniques.

- **Images MEB :** les morphologies variaient selon le système, avec des particules sphériques relativement homogènes dans les systèmes $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, une structure plus dense et plus cohésive dans le système $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, et une porosité nette avec des agrégats nanométriques visibles dans le système $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$.
- Les analyses EDS ont confirmé la pureté chimique de tous les échantillons, sans éléments étrangers détectés.
- **Mesures magnétiques (VSM) :** les analyses ont été réalisées pour la série $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Les résultats ont montré un comportement ferromagnétique, avec une diminution progressive de la magnétisation de saturation (Ms) lors de l'introduction de cations non magnétiques Mg^{2+}. Le système $CoFe_2O_4$ a montré la plus grande saturation magnétique, tandis que les échantillons dopés ont présenté des propriétés magnétiques douces, les rendant adaptés aux applications de séparation magnétique et de récupération de catalyseurs.
- **Propriétés optiques :** le système $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ a montré une diminution progressive de la bande interdite (E_g) avec l'augmentation de la teneur en Co^{2+}, de 2,38 eV dans $MgFe_2O_4$ (x = 0) à 1,85 eV dans $CoFe_2O_4$ (x = 1), améliorant ainsi l'absorption de la lumière et le transfert d'électrons. Ce comportement contribue à une efficacité catalytique accrue, en particulier pour les applications utilisant la lumière visible.
- **Analyses thermiques (TPR, TPD, TPO) :** l'échantillon $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a montré une activité de surface distinctive, présentant des pics clairs de réduction, d'absorption et d'oxydation, indiquant des propriétés de surface multifonctionnelles et des sites actifs abondants. Cela améliore son aptitude pour les réactions catalytiques, en particulier pour la production d'hydrogène.

L'étude a démontré le grand potentiel des nanomatériaux de type spinelle dopés avec des ions métalliques divalents pour améliorer la production d'hydrogène par méthanolyse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$). Les quatre systèmes catalytiques étudiés $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ont montré une activité catalytique variable en fonction des rapports de dopage (x) et des conditions opérationnelles.

Le composé $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a présenté les meilleures performances, avec un taux de génération d'hydrogène de 56695,2 mL/min.g_{cat} et une énergie d'activation de 13,67 kJ/mol, ce qui en fait un catalyseur idéal pour la production propre d'hydrogène. Cette performance exceptionnelle est attribuée

à sa structure spinelle homogène et aux mécanismes efficaces d'oxydation/réduction des ions cobalt et fer, ainsi qu'à la réduction des sous-produits indésirables tels que les polyborates.

$Ni_{0,75}Co_{0,25}Fe_2O_4$ a montré une bonne efficacité (HGR = 31699,9 mL/min.g_{cat}, Ea = 14,48 kJ/mol), tandis que $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ a montré une efficacité modérée (HGR = 30091,2 mL/min.g_{cat}, Ea = 17,24 kJ/mol). $Mg_{0,375}Zn_{0,625}Fe_2O_4$ a montré des performances équilibrées (HGR = 29661,6 mL/min.g_{cat}, Ea = 19,13 kJ/mol), reflétant un effet synergique provenant de la combinaison du zinc et du magnésium.

Les études de réutilisation ont montré une grande stabilité, en particulier pour $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, qui a conservé plus de 90 % de son activité après plusieurs cycles, confirmant son potentiel industriel. Les analyses structurales et de surface (DRX, IRTF, Raman) ont révélé une relation étroite entre la structure cristalline et les propriétés catalytiques, expliquant les variations de performance entre les compositions.

Cette recherche contribue au développement de nanocatalyseurs efficaces, stables et peu coûteux pour la production d'hydrogène. Les nanomatériaux de type spinelle, en particulier $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, présentent un grand potentiel pour les applications en énergie propre et représentent un pas stratégique vers le développement de systèmes de production durable d'hydrogène.

Dans le domaine environnemental, l'étude s'est concentrée sur l'élimination des polluants organiques complexes de l'eau, en utilisant le colorant Acide vert 25 (AG25) comme modèle pour les polluants industriels persistants. Une approche à plusieurs étapes combinant de l'eau activée par plasma (PAW), de la lumière ultraviolette (UV) et l'activation par peroxodisulfate (PS), soutenue par des nanocatalyseurs à base de $CoFe_2O_4$, a donné des résultats très intéressants dans la dégradation des polluants.

La combinaison des systèmes PAW/UV et $CoFe_2O_4$/PS/UV a permis une élimination complète du colorant Acide vert 25 (AG25) en 360 min après post décharge, montrant l'intégration des techniques d'oxydation avancées avec des nanocatalyseurs pour un traitement durable de l'eau.

Le dopage au magnésium a amélioré la performance catalytique, avec $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ /UV atteignant 100 % d'élimination en 180 min. Ces résultats établissent la catalyse par plasma et l'activation par persulfate comme des stratégies efficaces pour traiter les eaux contaminées par des

colorants organiques, avec des perspectives prometteuses pour l'extension à d'autres polluants et en accord avec les principes de la chimie verte.

Dans le domaine des sciences biologiques, les nanoferrites de composition $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ont révélé un potentiel biofonctionnel remarquable, en particulier en matière d'activités antimicrobienne, antioxydante et anti-inflammatoire. Ces performances sont fortement dépendantes des proportions de magnésium et de cobalt insérées dans la structure spinelle, soulignant l'influence cruciale de la composition chimique et de la distribution ionique sur les propriétés biologiques.

Activité antimicrobienne : l'évaluation de l'efficacité antimicrobienne a mis en évidence une variation notable selon la composition des nanoparticules et les souches microbiennes ciblées. Le composé $MgFe_2O_4$ (x = 0) a affiché la plus forte activité contre les bactéries Gram-positives, notamment *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*, avec des zones d'inhibition dépassant 20 mm et des valeurs de concentration minimale inhibitrice (CIM) très faibles. Ces résultats, associés à des valeurs de concentration minimale bactéricide (CMB) équivalentes à la CIM, traduisent un effet bactéricide direct. En revanche, les souches Gram-négatives, telles que *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*, se sont révélées moins sensibles, ne manifestant qu'un effet inhibiteur modéré (≤ 15 mm) et une absence d'activité bactéricide marquée, vraisemblablement en raison de la barrière structurale de leur membrane externe. En parallèle, *Candida albicans* a également montré une sensibilité appréciable au $MgFe_2O_4$, suggérant un potentiel antifongique intéressant.

Activité antioxydante : l'analyse de l'activité antioxydante, effectuée via le test FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), a confirmé l'efficacité supérieure du composé $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$, qui a présenté la plus faible valeur d'EC_{50} (84,5 µg/mL). Cette performance dépasse largement celle de $CoFe_2O_4$ (109,3 µg/mL) et $MgFe_2O_4$ (631,6 µg/mL). Ce comportement est attribué à une synergie structurelle optimale entre les ions Co^{2+} et Mg^{2+} dans le réseau cristallin, facilitant le transfert électronique, augmentant la densité des sites actifs en surface et renforçant ainsi la capacité de piégeage des espèces réactives de l'oxygène (ERO), principales responsables du stress oxydatif.

Activité anti-inflammatoire : l'étude anti-inflammatoire, réalisée à travers un modèle d'œdème de la patte induit par la carraghénane chez le rat, a confirmé l'efficacité biologique du composé $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$. Celui-ci a permis une réduction significative de l'œdème, passant de 1,523 ± 0,015 mm à 0,5 h à 0,400 ± 0,043 mm à 4 h, démontrant une activité comparable à celle du diclofénac (0,006 ± 0,01 mm). Cette inhibition rapide et soutenue s'explique par l'interaction efficace des nanoparticules

avec les médiateurs inflammatoires, favorisant la réduction de la libération de prostaglandines et de cytokines au site de l'inflammation.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, le composé $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ émerge comme un nanomatériau prometteur à caractère multifonctionnel, combinant des propriétés antimicrobiennes, antioxydantes et anti-inflammatoires remarquables. Son efficacité repose sur une ingénierie fine de la structure spinelle, où l'agencement des ions métalliques joue un rôle déterminant. Ce profil biologique étendu positionne ce matériau comme un excellent candidat pour des applications innovantes dans les domaines de la nanomédecine, de la pharmacologie et des cosmétiques avancés.

En conclusion, cette thèse met en évidence le potentiel des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ dans les applications d'énergie propre, de traitement de l'eau et biomédicales, fournissant une base solide pour les travaux futurs dans ces domaines. Les directions futures prometteuses incluent :

- L'adoption de méthodes de synthèse verte utilisant des sources naturelles.
- L'amélioration de la stabilité et des performances par modification de surface ou hybridation.
- Une enquête plus approfondie sur l'activité biologique, la toxicité et la sélectivité contre les cellules cancéreuses.

Pour finir, cette étude souligne le potentiel prometteur des nanoferrites $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$**,** $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$, $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ et $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dans l'avancement des technologies durables et dans l'atteinte des objectifs d'énergie propre, de protection de l'environnement et de soins de santé.

Production scientifique

Publications internationales

1. **Fatima Z. Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Khelifa Sabri, Chaimaa Hachemi, Kamel Taibi,Ahmed Addou (2024). Removal of dye AG25 by a hybrid process of plasma-activated water and cobalt nanoferrite photocatalysis: part I. Journal of Nanoparticle Research, 26 (7), 169. https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-024-06054-8

2. **Fatima Zohra Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Salima Daoui, Khelifa Sabri, Abdelghani Bouchama, Aykut Caglar, Hilal Kivrak, Ahmed Addou. (2025). Magnesium-doped Cobalt ferrites ($Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$) as high-performance catalysts for Hydrogen generation via $NaBH_4$ methanolysis. Materials Research Bulletin, 189, 113461.

   https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2025.113461

Communications nationales et internationales

1. **Fatima. Z. Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Khalifa Sabri, El Batoul Benidris, Salima Daoui, Ahmed Addou. Cold plasma-assisted degradation of alizarin dye in wastewater treatment. Workshop sur la Durabilité et les Technologies Avancées. **21-22 Mai 2024, Mostaganem, Algérie**.
2. **Fatima. Z.Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Khalifa Sabri, El Batoul Benidris, Chaimaa Hachemi, Ahmed Addou. Removal of the AG25 dye using a hybrid process combining cobalt nano-ferrite/UV/plasma-activated water treatment. 2nd International Conference on Scientific and Innovative Studies, **April 18-19, 2023, Konya, Turkey.**
3. **Fatima Zohra Benkrifa**, Chaimaa Hachemi, Ali Belhaine, Fatiha Abdelmalek, Ahmed Addou. Preparation, characterization and photocatalytic application of nano cobalt ferrite in AG 25 treatment. 3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences, **July 20-23, 2022, Konya, Turkey**
4. **Fatima. Z. Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Khalifa Sabri, El Batoul Benidris, Chaimaa Hachemi, Ahmed Addou. Study on the effectiveness of $CoFe_2O_4$ nanoparticles for degrading the organic pollutant AG25 in an aqueous medium via an advanced oxidation process, National Seminar on Nanomaterials: Synthesis and Applications, **June 5-6, 2024, M'Hamed Bouguera University of Boumerdes, Algeria**
5. **Fatima. Z. Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Khalifa Sabri, El Batoul Benidris, Salima Daoui, Ahmed Addou. Optimization of Photocatalytic Parameters for Acid Green 25 Removal Using

Production scientifique

Plasma-Activated Water (PAW) and Cobalt Nanoferrite via Experimental Design Methodology, the 1st International Conference on Technological Application Materials (ICTAM'24), **October 30 and 31, 2024, Sétif, Algeria.**

6. **Fatima. Z. Benkrifa**, Fatiha Abdelmalek, Khalifa Sabri, Salima Daoui, Ahmed Addou Cobalt nanoferrite as an innovative material: enhancing methodologies for the removal of organique polluants, 3éme séminaire national environnement & gestion durable ,**08-09- Déc, 2024, Mostaganem, Algérie**

Différents ateliers

1. Certificate of Participation for their partnership in a workshop to initiate the "Hysys program". in Workshop on Durability and Advanced Technologies, **May 21-22,2024 Mostaganem, Algeria.**
2. Certificate of Participation for their partnership in a workshop to initiate the Experimental Design". in Workshop on Durability and Advanced Technologies, **May 21-22,2024 Mostaganem, Algeria.**