



Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

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

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

### THÈME

Dépollution organique par synergie adsorbant-photocatalyseur

Présenté par

1- **DJEDID Souad**

Soutenu le 11 /06 / 2025 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	BENIDRIS Elbatoul	MCB	Université de Mostaganem
<b>Rapporteur :</b>	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Co-Encadrante</b>	DAOUI Salima	Doctorante	Université de Mosatagnem

Année Universitaire 2024/2025

## ***Dédicace***

*Je dédie ce travail :*

*À ma chère mère,*

*Je t'offre ce succès qui n'aurait pas été possible sans ton amour, ta patience et ton soutien constant.*

*À ma chère sœur,*

*Tu n'es pas seulement ma sœur, mais aussi mon refuge et mon soutien en toutes circonstances.*

*Tu as toujours été cette personne qui ne m'abandonne jamais, la lumière qui éclaire l'obscurité de  
mes jours.*

*Merci d'être présente dans ma vie, et pour ton amour qui m'a donné la force de surmonter toutes les  
épreuves.*

*À mes bien-aimés,*

*Merci pour votre soutien constant qui m'a donné la force d'achever ce parcours universitaire. Votre  
amour et vos encouragements ont été essentiels à ma réussite.*

*À ma seule et chère amie proche,*

*Merci pour ta fidélité et ton soutien indéfectible tout au long de ce parcours.*

*Merci à vous tous d'avoir cru en moi et d'avoir été à mes côtés tout au long de ce parcours.*

**S.DJEDID**

## **Remerciements**

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant qui m'a aidée et renforcé ma détermination à mener à bien cette recherche.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de Madame la Professeure F. Abdelmalek.*

*Je la remercie sincèrement pour son encadrement et les efforts qu'elle a déployé pour me soutenir tout au long de ce travail.*

*J'exprime également ma profonde gratitude à Monsieur le professeur A. Addou, membre fondateur du laboratoire STEVA, pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Mademoiselle S. Daoui, qui m'a initiée à la recherche et m'a prodigué des conseils précieux, permettant ainsi la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie aussi les membres du jury, le président professeur Ghelamallah M et l'examinatrice madam Benidris Elbatoul, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer mon travail.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe du laboratoire STEVA, et plus particulièrement à Mademoiselle R. Bendahmane*

*S.DJEDID*

## Liste des figures

### Liste des figures

<i>Figure I.1 : Structure spinelle</i> .....	11
<i>Figure I.2: Différents procédés</i> .....	13
<i>FigureII.1 : Solutions d'AG25 à différentes concentrations</i> .....	17
<i>Figure II.2: Lampe LED(18W)</i> .....	20
<i>Figure III.1: Effet des ratios et de la nature de catalyseur (Ca @ Rgo)</i> .....	23
<i>FigureIII.2 : Effet des ratios et de la nature de catalyseur (Ca@Zéolite )</i> .....	24
Figure III.3. Mécanisme approprié pour la photodégradation de divers composés organo-polluant à haute teneur en semi-conducteurs sous irradiation solaire.....	29
Figure III.4. schéma général des mécanismes de photocatalyse composite TiO <sub>2</sub> -zéolite.	

### Liste des tableaux

Tableau I Principales caractéristiques de l'AG25.....	17
Tableau III.1. Récapitulatif des effets de ratios Ca@Rgo.....	22
Tableau III.2. Récapitulatif des effets de ratios Ca@Zéolite .....	25
Tableau III.3. Etude comparative pour l'élimination de colorants.....	28

## Liste des abréviations

<i>AG25</i>	<i>Acide green 25</i>
<i>FNP</i>	<i>Nanoparticules de ferrite</i>
<i>MNP</i>	<i>Nanoparticules magnétiques</i>
<i>POA</i>	<i>Procédés d'oxydation avancée</i>
<i>·OH</i>	<i>Radicaux hydroxyles</i>
<i>Abs</i>	<i>Absorbance</i>
<i>(CFC)</i>	<i>Cubique à faces centrées</i>
<i>UV</i>	<i>Ultra-violet</i>
<i>RGO</i>	<i>Oxyde de Graphène Réduit</i>
<i>CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@RGo</i>	<i>CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Oxyde de graphène réduit</i>
<i>CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@zéolithe</i>	<i>CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/zéolithe</i>

## الملخص

تهدف هذه الدراسة التجريبية إلى تطوير طرق فعالة لإزالة الصبغات الموجودة في مياه الصرف الناتجة عن صناعة النسيج. تم التركيز على طريقتين رئيسيتين: التحفيز الضوئي، الذي يعتمد على محفزات مفعلة بالضوء لتحليل الصبغات (وخاصة صبغ الحمضي الأخضر 25)، والامتزاز، الذي يقوم على احتجاز الصبغات على أسطح صلبة. تلعب هذه التقنيات دورًا مهمًا في الحد من التأثير البيئي للمياه الملونة الناتجة عن هذه الصناعة. قمنا بدراسة تحلل صبغ الحمضي الأخضر 25 باستخدام جزيئات نانوية، مع وجود المحفزات الضوئية. **الكلمات المفتاحية:** الحمضي الأخضر 25، التحلل، النانوفيريت، الامتزاز، التحفيز الضوئي، أشباه الموصلات.

## Résumé

L'objectif de cette étude expérimentale est de développer des méthodes efficaces pour éliminer les colorants présents dans les eaux usées provenant de l'industrie textile. Deux techniques principales ont été examinées : la photocatalyse, qui utilise des catalyseurs activés par la lumière pour dégrader les colorants (notamment l'Acide Green 25), et l'adsorption, qui consiste à piéger les colorants sur des surfaces solides. Ces procédés jouent un rôle essentiel dans la réduction de l'impact environnemental des effluents colorés issus de cette industrie.

Nous avons procédé au traitement du colorant Acide vert 25 en employant des nanoparticules, avec l'utilisation de photocatalyseurs. Nous avons obtenu une décoloration totale dans les conditions optimales.

Mots-clés : Acide Green 25, décomposition, nanoferrite, adsorption, photocatalyse, semi-conducteur

## Abstract

The objective of this experimental study is to develop effective methods for removing dyes present in wastewater from the textile industry. Two main techniques were examined:

photocatalysis, which uses light-activated catalysts to degrade dyes (notably Acid Green 25), and adsorption, which involves trapping dyes on solid surfaces. These processes play a crucial role in reducing the environmental impact of colored effluents from this industry. We treated the Acid Green 25 dye using nanoparticles with photocatalysts. We obtained total decolorization in optimal conditions.

Keywords: Acid Green 25, decomposition, nanoferrite, adsorption, photocatalysis, semiconductor.

## Table des matières

Liste des figures .....	iii
Liste des tableaux.....	iii
Liste des abréviations.....	iv
Introduction Générale .....	9
Chapitre I Etude Bibliographique .....	12
Introduction .....	13
I.2.Définition des nanoferrites .....	13
I.2.1 Types des nanoferrites .....	13
I.3. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	15
I.3.1 – Principe des POA.....	15
I.3.2 – Principaux types de procédés .....	16
I.3.3 La Photocatalyse.....	16
Chapitre II Partie Expérimentale.....	19
II.1 Introduction.....	20
II.2 Matériel et méthodes.....	20
II.2.1Polluant de l'étude.....	20
II.2.2 Oxyde de Graphène Réduit .....	22
II.2.3 Zéolite .....	22
II.3. L'effet synergique adsorption/photocatalyse des nanoparticules.....	23

II.4 La spectrophotométrie UV-Visible .....	24
ChapitrIII Résultats et discussions .....	25
III. Synergie adsorption-photocatalyse Ca@Rgo et Ca@zeoli dans le taitement .....	25
III.1. effet de Ratios Ca@Rgo .....	25
III.2. effet de Ratios Ca@Zéolite.....	28
Conclusion générale.....	36

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction Générale

La contamination des ressources en eau par les colorants synthétiques constitue aujourd'hui l'un des enjeux environnementaux les plus préoccupants. Majoritairement rejetés par les industries textile, alimentaire et pharmaceutique, ces colorants se caractérisent par leur forte stabilité chimique, leur toxicité potentielle, ainsi que leur résistance aux processus naturels d'élimination. Leur présence persistante dans les milieux aquatiques perturbe les équilibres écologiques, altère la qualité de l'eau et représente une menace pour la santé humaine en raison de leur bioaccumulation et de leur potentiel cancérigène ou mutagène [1].

Devant les limites des techniques conventionnelles de traitement des eaux usées, telles que la coagulation-floculation, la filtration membranaire ou encore les procédés biologiques [2] la recherche s'oriente de plus en plus vers des approches avancées, fondées sur l'utilisation de nanomatériaux fonctionnels. Parmi ceux-ci, les nanoparticules de ferrite se distinguent par leur structure cristalline de type spinelle, leur surface spécifique élevée et leurs propriétés magnétiques exceptionnelles, telles que le superparamagnétisme à l'échelle nanométrique. Ces caractéristiques leur confèrent un fort potentiel pour l'adsorption et l'élimination photocatalytique des composés organiques colorés [3].

De plus, la combinaison des nanoferrites avec d'autres adsorbants ou matériaux catalytiques, comme les zéolites ou les oxydes métalliques, permet de renforcer significativement leur efficacité, en améliorant à la fois la capacité d'adsorption, la réactivité photochimique et la stabilité du système. Le dispositif expérimental est constitué d'une chambre équipée d'une lampe LED de 18 W, utilisée comme source d'irradiation visible, adaptées aux exigences croissantes de protection de l'environnement et de gestion des ressources en eau [4].

Ce mémoire se structure autour d'une introduction générale suivie de deux chapitres principaux.

- Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique qui expose les notions fondamentales relatives aux nanoparticules, aux procédés d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse et l'adsorption.

- Le second chapitre présente, les matériaux, les dispositifs expérimentaux ainsi que la méthode d'analyse utilisée.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux qui sont présentés et interprétés.

Une conclusion générale et des références terminent ce mémoire.

Ce travail de mémoire de fin d'études rentre dans le cadre d'un travail de thèse de ma co-encadrante la doctorante Daoui Salima.

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### Introduction

Ce chapitre propose une étude bibliographique approfondie visant à poser les bases théoriques indispensables à la compréhension du sujet traité dans ce mémoire. Il aborde successivement les propriétés et les spécificités des nanoferrites, ainsi que les procédés d'oxydation avancée, en mettant un accent particulier sur la photocatalyse et l'adsorption.

### I.2. Définition des nanoferrites

Les nanoparticules de ferrite, de formule générale  $MFe_2O_4$ , où M désigne un cation métallique divalent tel que  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , présentent un large éventail d'applications, notamment dans les domaines de la dépollution des eaux et de la catalyse. Leur performance en tant qu'adsorbants ou photocatalyseurs est étroitement liée à leurs propriétés structurales et magnétiques, elles-mêmes fortement influencées par la nature du cation M sélectionné. Le choix de ce cation conditionne en particulier la possibilité de récupération magnétique après usage, un critère clé pour les procédés de traitement réutilisables. Par ailleurs, la méthode de synthèse adoptée influe directement sur la structure cristalline finale, en déterminant la répartition des ions métalliques dans les sites tétraédriques et octaédriques autour des ions oxygène, ce qui affecte à la fois le mécanisme réactionnel et les propriétés magnétiques des ferrites obtenues [5].

#### I.2.1 Types des nanoferrites [6]

Les types de nanoferrites sont énumérés ci-dessous.

- Nanoferrites spinelles ou ferrites mous
- Nanoferrites hexagonales ou ferrites dures
- Nanoferrites grenat
- Nanoferrites orthorhombiques.

##### I.2.1.1 Les nanoferrites de structure spinelle :

Les nanoferrites à structure spinelle utilisées dans ce travail se caractérisent par un agencement cristallin de type cubique à faces centrées, identique à celui du spinelle minéral  $MgAl_2O_4$ , tel que décrit par Bragg [7]. Cette structure cristallographique comprend deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques (A) et les sites octaédriques (B), sur lesquels les

cations métalliques se répartissent. Ces derniers sont tous coordonnés par des anions oxygène, comme l'illustrent les figures I.1 [8].

La distribution des cations entre les sites A et B donne lieu à trois configurations cristallographiques possibles : la structure normale, la structure inverse et la structure partiellement inverse (ou mixte). Cette répartition ionique influe directement sur les propriétés magnétiques et électroniques des nanoferrites, conférant à ces matériaux des caractéristiques particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine du traitement des eaux par catalyse hétérogène, où leur efficacité est liée à leur activité catalytique et à leur récupération magnétique facilitée [9].

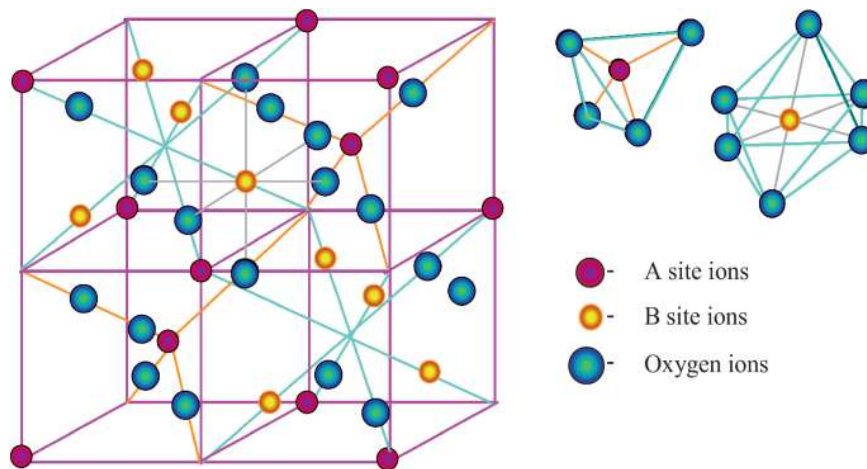


Figure I-1 . Structure spinelle [8]

## I.2.2 Méthodes de synthèse des nanoferrites

Plusieurs techniques permettent la synthèse de nanoferrites, parmi lesquelles on retrouve la coprécipitation, la microémulsion, la synthèse hydrothermale et la méthode sol-gel auto-combustion. Le choix de la méthode influe directement sur les propriétés finales des matériaux, notamment la taille, la distribution granulométrique et la stœchiométrie des particules [10].

### I.2.2.1 La méthode sol-gel auto-combustion

La méthode sol-gel auto-combustion est privilégiée dans ce travail en raison de sa simplicité, de sa rapidité et de sa capacité à produire des nanoferrites homogènes, avec un bon contrôle sur la taille et la morphologie des particules [11]. Elle repose sur une réaction exothermique entre des précurseurs métalliques (sous forme de nitrates) et un combustible organique (comme l'urée, le glycérol ou l'acide citrique). Lors du chauffage, l'évaporation de l'eau mène

à la formation d'un gel, qui, exposé à une température plus élevée (300–500 °C), subit une auto-combustion spontanée générant les nanoparticules de ferrite [12].

#### **Exemple : synthèse du $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

- *Préparation de la solution* : Dissolution des nitrates de fer et de cobalt dans l'eau, en présence d'un combustible organique. Le pH peut être ajusté.
- *Formation du gel et auto-combustion* : Chauffage initial à 80 °C pour obtenir un gel, suivi d'une montée en température qui déclenche la combustion et la formation des nanoparticules.

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

Les procédés d'oxydation avancée (POA), ou *Advanced Oxidation Processes* (AOP), regroupent un ensemble de techniques physico-chimiques développées pour l'élimination efficace des polluants organiques réfractaires présents dans les eaux usées. Leur efficacité repose sur la génération in situ de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), des espèces hautement réactives capables de dégrader rapidement une grande variété de contaminants tels que les pesticides, colorants, résidus pharmaceutiques ou perturbateurs endocriniens [13].

#### **I.3.1 – Principe des POA**

Le cœur du mécanisme des POA réside dans la production de radicaux hydroxyles, dont le potentiel d'oxydation est extrêmement élevé (supérieur à celui de l'ozone seul). Ces radicaux sont peu sélectifs et réagissent rapidement avec la majorité des composés organiques, initiant des réactions radicalaires qui conduisent à leur minéralisation complète en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et sels inorganiques.

Les radicaux  $\bullet\text{OH}$  peuvent être générés par différents modes d'activation :

- **Chimique** : réaction entre ozone ( $\text{O}_3$ ) ou peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec un catalyseur ou dans des conditions favorables.
- **Photochimique** : activation par rayonnement UV en présence d'oxydants ou de photocatalyseurs (ex.  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).
- **Électrochimique** : production de radicaux via des réactions électrolytiques (ex. procédé électro-Fenton).
- **Sonochimique** : utilisation des ultrasons pour induire la formation de radicaux par cavitation [14].

### I.3.2 – Principaux types de procédés

Les POA (figure I.2) peuvent être classés selon le mode d'activation :

- **Procédés chimiques** :  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2$ /catalyseur.
- **Procédés photochimiques** : UV/ $H_2O_2$ , UV/ $TiO_2$ , UV/ $O_3$ .
- **Procédés électrochimiques** : électro-Fenton, oxydation anodique.
- **Procédés sonochimiques** : combinaisons impliquant ultrasons et réactifs oxydants [15].

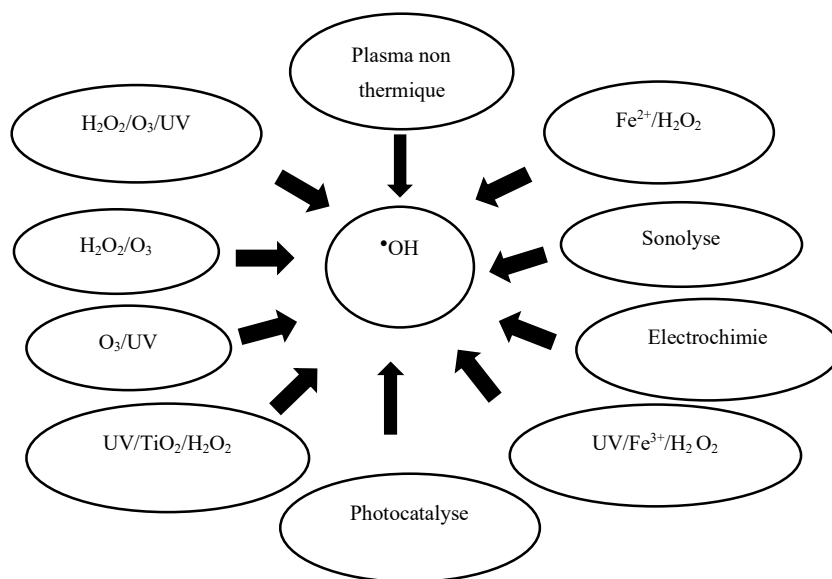


Figure I.2 . Différents procédés d'oxydation avancée [3].

### I.3.3 La photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée reposant sur l'utilisation d'un catalyseur semi-conducteur, le plus souvent du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), activé par une source lumineuse (UV ou solaire). Lors de l'irradiation, le catalyseur absorbe l'énergie lumineuse, générant des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ). Ces charges initient des réactions en surface, produisant des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ), capables d'oxyder et de minéraliser les polluants organiques en produits inoffensifs comme le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'eau ( $H_2O$ ) [16].

Ce procédé est particulièrement efficace pour l'élimination de micropolluants persistants, notamment les colorants organiques (ex. : rhodamine B, orange de méthyle), les antibiotiques, les pesticides, les hydrocarbures aromatiques et autres perturbateurs endocriniens.

La photocatalyse peut être mise en œuvre en phase aqueuse, avec un catalyseur en suspension ou immobilisé, sous irradiation UV ou solaire. Les performances du processus dépendent de plusieurs facteurs : la nature du catalyseur (la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  étant la plus active), la concentration en polluants, le pH, la température, ainsi que la composition ionique du milieu réactionnel [17].

### **I.3.3.1 – La photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur solide, généralement un semi-conducteur, en contact avec la phase liquide ou gazeuse contenant les polluants. Sous l'effet de la lumière, le catalyseur active la formation de radicaux réactifs qui oxydent les substances adsorbées à sa surface. Ce procédé est largement utilisé dans la dépollution de l'eau et de l'air, la désinfection microbiologique, ainsi que pour l'élimination de composés organiques récalcitrants [18].

### **I.3.3 .2– Applications de la photocatalyse**

Les domaines d'application de la photocatalyse sont nombreux :

- Élimination de colorants, pesticides et résidus pharmaceutiques ;
- Élimination des composés organiques volatils (COV) et des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) dans l'air ;
- Désinfection de l'eau et de l'air (inactivation de bactéries, virus, champignons) ;
- Revêtements auto-nettoyants à base de  $\text{TiO}_2$  activés par la lumière ;
- Réactions de conversion énergétique comme la séparation de l'eau, la réduction du  $\text{CO}_2$  ou le photo-réformage de substrats organiques [19].

### **I.3.4. L'adsorption**

#### **Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbat, s'accumulent à la surface d'un solide, nommé adsorbant. Cette surface comprend à la fois les faces externes et les surfaces internes formées par les pores du matériau[20].

#### **I-3.4-1. Types d'adsorption**

- **Physisorption** : résulte d'interactions faibles (forces de Van der Waals, interactions électrostatiques). Elle est réversible, sans transformation chimique, et dépend fortement de la température et de la pression.

- **Chimisorption** : implique la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce processus est généralement irréversible et nécessite des énergies plus élevées.

L'adsorption physique est privilégiée dans l'industrie pour sa réversibilité [21].

#### **I-3.4-2. Mécanismes et caractéristiques**

L'efficacité d'adsorption dépend de plusieurs facteurs :

- **Surface spécifique** du solide (ex. : charbon actif entre 600 et 2500 m<sup>2</sup>/g)
- **Nature des interactions** entre les molécules et le solide
- **Temps de contact** entre les phases

L'adsorption est décrite par des modèles d'isothermes (ex. : isotherme de Freundlich) que nous n'avons pas abordé dans cette étude, qui relie la quantité adsorbée à la concentration en phase fluide à l'équilibre [22].

Dans les zéolites, la diffusion à travers les micropores influe fortement sur la cinétique : les molécules migrent entre sites intracristallins, en fonction de la taille des pores et de la structure cristalline.

## **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**

### II.1 Introduction

Notre travail constitue une initiation à la recherche, qui se concentre sur l'étude de l'effet synergique entre photocatalyse et adsorption des nanoferrites combinées à la zéolithe et à l'oxyde de graphène réduit. Cette association représente une solution avantageuse et performante pour le traitement du colorant AG25. Dans ce cadre, nous avons synthétisé et caractérisé au laboratoire STEVA les matériaux  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@Z\text{éolithe}$  et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@RGO$ , afin d'évaluer leur efficacité dans ce procédé.

### II.2 Matériel et méthodes

#### II.2.1 Polluant de l'étude

L'Acide Vert 25 (AG25, acid green 25) est un colorant anionique soluble dans l'eau, appartenant à la famille des colorants anthraquinonique. Il est largement utilisé dans divers secteurs industriels tels que le textile, la fabrication de papier, le cuir et la production d'encres. Ce colorant se présente sous forme de poudre ou de cristaux verts intenses, reconnus pour leur forte capacité tinctoriale. AG25 a une affinité particulière pour les fibres protéiques comme la laine et la soie, mais il peut également teindre des fibres synthétiques, notamment le nylon et les fibres acryliques modifiées.

Pour les besoins de cette étude, nous avons préparé des solutions d'AG25 à différentes concentrations, notamment 37,5 et 75  $\mu\text{M}$  (voir figure II.1)

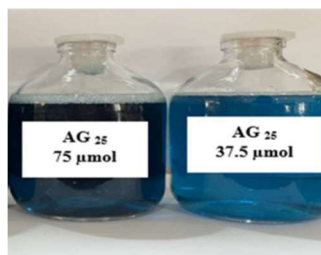


Figure II-1. Solutions d'AG25 à différentes concentrations

Le tableau II.1 récapitule les principales caractéristiques de l'AG25

**Tableau II.1** . Propriétés physico-chimiques de l'AG25

<b>Propriétés</b>	<b>Description / Valeur</b>
Nom commun	Acide Vert 25 (AG25)
Nom scientifique	66'-(1,4-anthraquinonylenemino)
Famille chimique	Colorants anthraquinoniques
Couleur	Vert
Origine	Synthétique
Formule brute	$C_{28}H_{22}N_2O_8S_2 \cdot 2Na$
Masse molaire	622,58 g/mol
Solubilité dans l'eau	Environ 10 g/L à 25 °C
Longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ )	643 nm
Charge	Anionique (présence de groupes sulfonates)

## II.2.2 Oxyde de Graphène Réduit

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est un composant fonctionnel clé dans les composites à base de semi-conducteurs. Son intégration permet d'accroître significativement la surface spécifique du matériau, de favoriser la séparation des charges photogénérées, d'élargir le spectre d'absorption de la lumière et d'améliorer l'adsorption de nombreux polluants organiques. Ces caractéristiques font du rGO un excellent support pour renforcer les performances photocatalytiques et adsorbantes des matériaux hybrides. Toutefois, pour exploiter pleinement ces avantages, il est crucial de contrôler à la fois la quantité de rGO incorporée et la qualité de l'interface formée avec le semi-conducteur, car une mauvaise compatibilité peut nuire à l'efficacité globale du système [23].

## II.2.3 Zéolite

Les zéolites sont des minéraux naturels ou synthétiques possédant une structure cristalline tridimensionnelle formée de tétraèdres d'aluminosilicates. Cette architecture crée un réseau régulier de pores et de canaux, conférant aux zéolites d'excellentes propriétés d'adsorption, d'échange ionique et de tamis moléculaire.

Grâce à ces caractéristiques, elles sont largement utilisées dans les domaines pétrochimique (craquage catalytique), environnemental (traitement des eaux, adsorption de polluants) et pharmaceutique (libération contrôlée de principes actifs). Leur grande polyvalence en fait des matériaux essentiels dans de nombreuses applications industrielles [24].

## II.2.4 Dispositif photocatalytique

Le dispositif employé pour comparer les performances photocatalytiques des nanoferrites, dans l'élimination du colorant est illustré dans la figure II.2. Le dispositif expérimental est constitué d'une chambre équipée d'une lampe LED de 18 W, utilisée comme source d'irradiation visible



Figure II-2. Lampe LED (18W)

### II.2.5 Dispositif méthodologie

La méthodologie adoptée dans ce travail repose sur l'étude de l'effet synergique entre adsorption et photocatalyse pour l'élimination du colorant Acide Vert 25 (AG25), à l'aide de nanoferrites de calcium ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) combinées à deux supports : la zéolithe et l'oxyde de graphène réduit (rGO). Les matériaux composites ont été synthétisés par la méthode sol-gel auto-combustion, choisie pour sa simplicité, sa rapidité et sa capacité à produire des nanoparticules homogènes. Les performances photocatalytiques ont été évaluées à l'aide d'un dispositif basé sur une lampe LED (18 W) comme source d'irradiation visible. Des solutions du colorant AG25, à deux concentrations (37,5 et 75  $\mu\text{M}$ ), ont été traitées en présence de différents rapports massiques et ratios %/% en catalyseur/support. Les réactions se sont déroulées en milieu acide ( $\text{pH} = 2$ ) et à température ambiante. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible à 643 nm et calculer par l'équation II.1. Pour isoler l'effet spécifique de la photocatalyse, des expériences ont été menées à la fois dans l'obscurité (adsorption seule) et sous irradiation lumineuse. Cette approche a permis de comparer l'efficacité de divers composites et de déterminer les configurations optimales pour une décoloration maximale du polluant cible.

Les différentes proportions catalyseur/support sont comme suit :

1-pour  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@Z\text{éolithe}$  : ratios massiques (g/g) = (1:0,5), (0,5:1), et (0,5:0,5),

2-pour  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@RGO$  : ratios (%/%) = (90:10), (70:30) et (50:50).

Après agitation, les mélanges ont été centrifugés à des intervalles de temps définis pour séparer le surnageant. La concentration résiduelle d'AG25 a ensuite été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible, à une longueur d'onde de 643 nm.

### II.3. L'effet synergique adsorption/photocatalyse des nanoparticules

Les nanoferrites, telles que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ , ainsi que leurs nanocomposites (par exemple  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$  couplé à du graphène réduit, RGO), sont largement utilisées comme photocatalyseurs dans des applications environnementales. Leur rôle principal concerne l'élimination des polluants organiques, notamment la décoloration de colorants toxiques présents dans les effluents industriels.

Ces nanomatériaux combinent deux phénomènes complémentaires :

- L'adsorption, qui permet la concentration et la fixation des molécules polluantes à la surface des nanoferrites grâce à leur forte surface spécifique et à leurs propriétés physico-chimiques.
- La photocatalyse, qui génère sous irradiation lumineuse des espèces réactives capables de décomposer efficacement les composés organiques adsorbés.

Cette synergie adsorption-photocatalyse optimise l'élimination des colorants comme l'AG25, en facilitant un contact étroit entre le polluant et les sites actifs du photocatalyseur. L'adsorption préliminaire concentre le contaminant, augmentant ainsi son accessibilité aux radicaux libres formés pendant la photocatalyse, ce qui accélère la décomposition chimique. Dans le but d'évaluer l'effet synergique entre adsorption et photocatalyse dans l'élimination du colorant Acide Vert 25 (AG25), des expériences ont été menées en parallèle en conditions d'obscurité (adsorption seule) et sous irradiation visible (photocatalyse via une source LED de 18 W). Les matériaux étudiés sont deux composites à base de ferrite de calcium :  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{Zéolithe}$  et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}$ .

#### II.4 Spectrophotométrie UV-Visible

Dans le cadre de notre étude, nous avons eu recours à la spectrophotométrie UV-Visible afin de suivre l'évolution de l'élimination du colorant AG25. Cette technique permet de mesurer l'absorbance de la solution à différentes longueurs d'onde, ce qui fournit des informations précises sur la concentration du colorant au cours du traitement.

Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers, puis analysés à une longueur d'onde de 643 nm, correspondant au maximum d'absorption du colorant AG25. Le suivi de la variation d'absorbance a permis de déterminer la cinétique d'élimination du colorant et ainsi d'évaluer l'efficacité photocatalytique des nanoferrites utilisées. Cette méthode s'appuie sur la loi de Beer-Lambert, où le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est décrit par l'équation ;

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

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

$$\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \text{eq (II.1)}$$

où  $C_0$  ( $\mu\text{M}$ ) est la concentration initiale et  $C_t$  ( $\mu\text{M}$ ) est la concentration du colorant après traitement à un temps donné.

## Chapitre III

## Résultats et discussions

### III. Synergie adsorption-photocatalyse $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{Rgo}$ et $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{zeolite}$ dans le traitement de l'AG 25

Les résultats des effets de ratios du RGO et zéolithe sont représentés dans les tableaux III.1 et III.2 et sur les figures III.1 et III.2.

#### III.1. effet de Ratios $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{Rgo}$

##### Ratio 90 :10

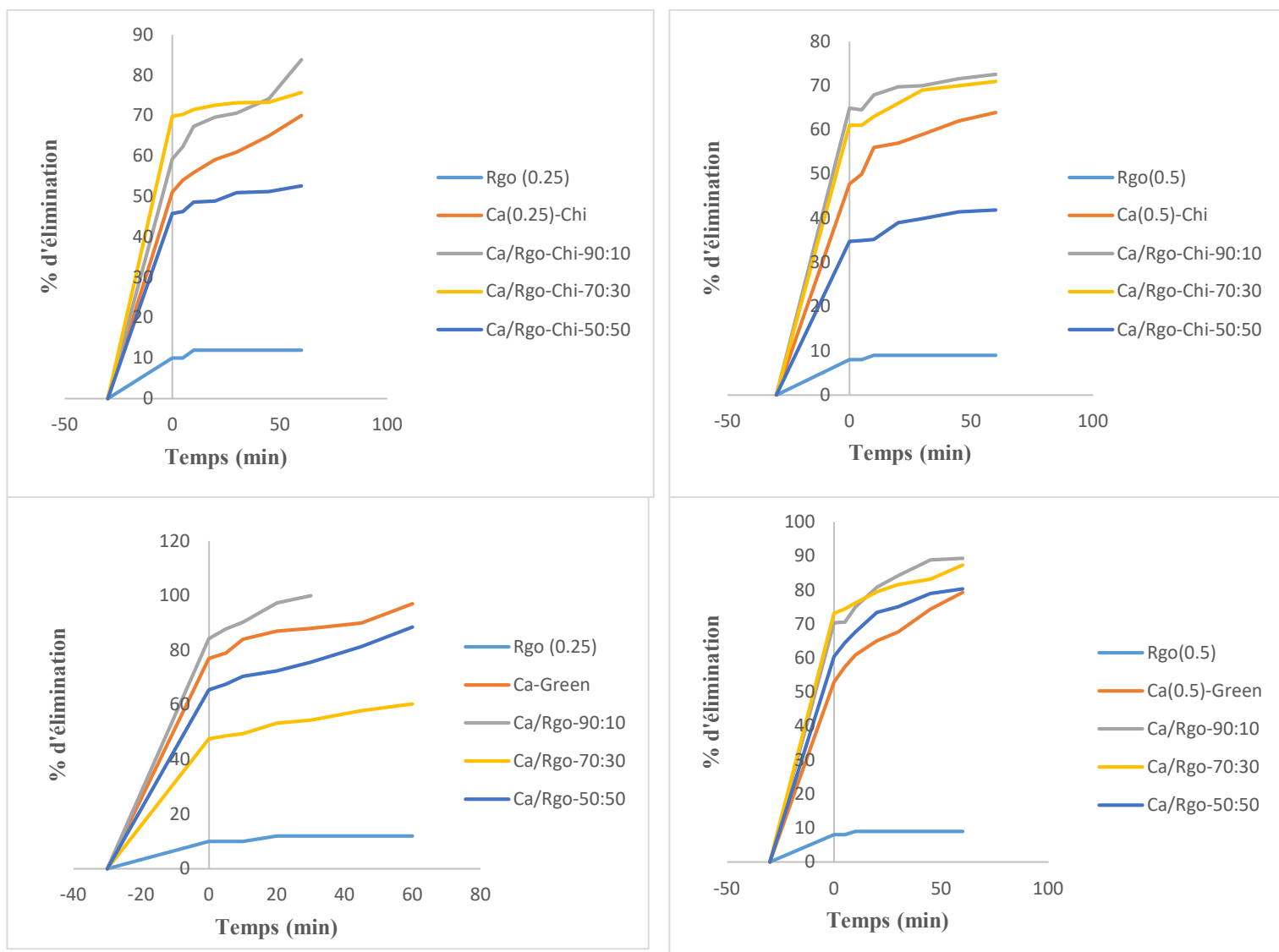
Le rapport massique 90:10 entre le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et le graphène réduit (rGO) est considéré comme optimal car il permet d'obtenir un équilibre efficace entre les propriétés photocatalytiques du  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et les avantages conducteurs du rGO. En effet, le rGO est un excellent conducteur électronique, jouant le rôle de piège à électrons. Cela facilite la séparation des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ), un facteur important dans l'amélioration de l'activité photocatalytique. De plus, le rGO offre une grande surface spécifique, ce qui renforce les capacités d'adsorption du matériau composite. À ce ratio, la quantité de rGO est suffisante pour améliorer la conductivité et l'adsorption, sans pour autant diluer ou inhiber les propriétés intrinsèques du  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , qui restent pleinement actives. Ainsi, le compromis trouvé à 90:10 permet une synergie optimale entre les deux composants.

##### Ratios 70 :30 -50 :50

Une diminution du rapport massique en  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  au profit du rGO, comme dans les proportions 70:30 ou 50:50, peut entraîner une baisse de performance photocatalytique. En effet, une trop grande quantité de graphène réduit peut devenir contre-productive. Elle risque d'obstruer les sites actifs du  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , essentiels pour l'adsorption des molécules et les réactions de surface. De plus, un excès de rGO peut créer un effet d'ombre, limitant l'absorption de la lumière par le photocatalyseur, ce qui est crucial puisque le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  possède un gap direct dans la gamme du visible (environ 1,9 à 2,1 eV), le rendant actif sous cette lumière. Par ailleurs, une trop forte teneur en rGO peut altérer la structure cristalline du matériau composite, nuisant à sa stabilité et à son efficacité. Enfin, au lieu d'améliorer le transfert des charges, un excès de rGO peut au contraire créer une barrière qui freine la circulation des porteurs de charge. Il est donc essentiel de conserver une proportion équilibrée, comme le 90:10, où le rGO remplit pleinement son rôle de transporteur d'électrons – prolongeant la durée de vie des porteurs et favorisant la génération de radicaux réactifs ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ) – sans perturber les propriétés fondamentales du photocatalyseur.

**Tableau III.1.** Récapitulatif des effets de ratios  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{Rgo}$

<b>Ratio <math>\text{CaFe}_2\text{O}_4</math> : Rgo</b>	<b>Efficacité</b>	<b>Interprétation</b>
90 :10	Meilleure/100%	Synergie optimale
70 :30	Moyenne/88,5%	Masquage des sites actifs
50 :50	Faible /60,3%	Trop de Rgo , effet inhibiteur



**Figure III.1.** Effet des ratios et de la nature de catalyseur ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4@Rgo$ ).

## III.2. effet de Ratios CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Zéolite

### Ratio 1 :0.5

Il a été observé que le rendement le plus élevé pour le traitement du colorant Acide Vert 25 a été obtenu avec le composite CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/zéolithe préparé selon un rapport massique de 1:0.5, c'est-à-dire avec une proportion majoritaire de CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cette performance optimale peut être attribuée à une synergie bien équilibrée entre les deux composants du système. D'une part, la présence majoritaire de CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> permet de conserver une densité suffisante de sites photocatalytiques actifs, indispensables pour l'absorption efficace de la lumière visible, grâce au gap énergétique favorable de ce matériau (environ 1,9 à 2,1 eV). Cela garantit une génération abondante de paires électron-trou sous irradiation, condition nécessaire à la formation d'espèces oxydantes réactives ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ) responsables de l'élimination du colorant.

D'autre part, l'introduction modérée de zéolithe, bien que minoritaire, joue un rôle complémentaire essentiel. Grâce à sa structure microporeuse et à sa grande surface spécifique, la zéolithe améliore significativement l'adsorption du colorant en solution, ce qui augmente la concentration locale de polluant à proximité des sites actifs du photocatalyseur. Cette proximité favorise le contact réactif entre les molécules organiques et les radicaux oxydants générés à la surface du CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, renforçant ainsi l'efficacité globale du processus.

### Ratios 0.5 :1 -0.5 :0.5

En revanche, les composites présentant des ratios massiques de 0.5:0.5 et surtout de 0.5:1 (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/zéolithe) ont révélé une diminution significative de l'efficacité photocatalytique. Cette baisse de performance peut être attribuée à plusieurs facteurs liés à la surcharge en zéolithe dans le matériau. Lorsque la proportion de zéolithe devient équivalente ou supérieure à celle du CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la quantité de photocatalyseur actif diminue proportionnellement, ce qui réduit le nombre de sites capables d'absorber la lumière visible et de générer les porteurs de charge nécessaires à l'élimination du polluant. De plus, une teneur excessive en zéolithe peut

entraîner un effet d'ombrage, dans lequel la phase adsorbante recouvre partiellement ou totalement les particules de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , empêchant ainsi la lumière d'atteindre efficacement ces dernières.

Ce recouvrement physique peut également perturber le transfert des charges photo-induites (électrons et trous), en créant une « barrière interfaciale » entre les composants. Au lieu de faciliter la séparation et la migration des charges comme dans un système synergique bien conçu, la zéolithe en excès peut agir comme un isolant, ralentissant le passage des électrons vers la surface ou les accepteurs d'électrons (comme l' $\text{O}_2$  dissous), ce qui favorise la recombinaison des paires  $e^-/h^+$  et réduit ainsi la production de radicaux réactifs. En somme, un excès de zéolithe perturbe non seulement l'absorption lumineuse, mais aussi les processus électroniques essentiels à l'activité photocatalytique, expliquant la baisse d'efficacité observée dans ces compositions.

**Tableau III.2.** Récapitulatif des effets de ratios  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@$ Zéolithe

<b>Ratio <math>\text{CaFe}_2\text{O}_4</math> : Zéolithe</b>	<b>Efficacité</b>	<b>Interprétation</b>
1 :0.5	Meilleure/100%	Synergie optimale effet photocatalytique dominant
0.5 :0.5	Moyenne/76%	Masquage des sites actifs
0.5 :1	Faible /57%	Zéolithe dominante , effet inhibiteur de l'activité photocatlytique

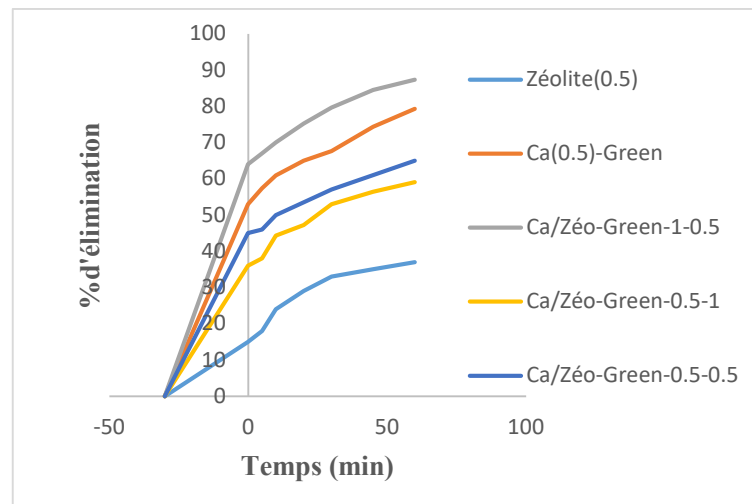
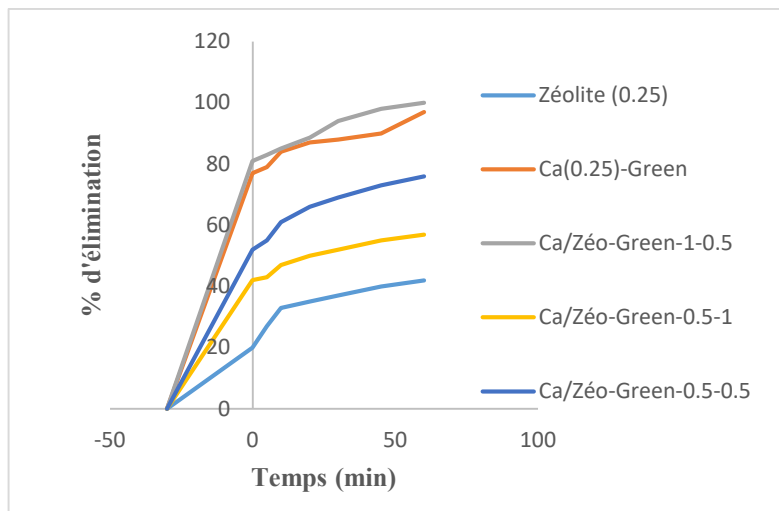
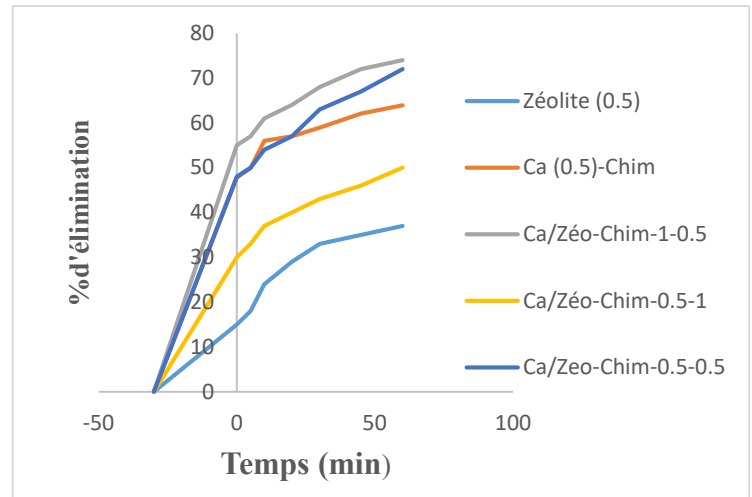
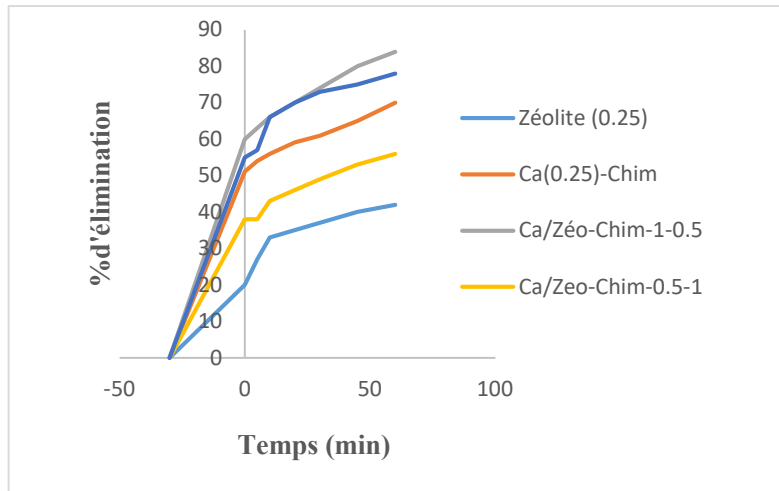


Figure III.2. Effet des ratios et de la nature de catalyseur ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4@Z\acute{e}olite$ ).

### III.3 Effet de la nature de Catalyseur [3]

Les  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{Rgo}$  et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{Zéolite}$  synthétisés par voie verte présentent une performance photocatalytique supérieure à ceux obtenus par voie chimique, notamment dans l'élimination de l'acide vert 25. Cette amélioration peut être interprétée à la fois du point de vue structural et optique. Sur le plan structural, la synthèse verte – souvent réalisée à partir d'extraits végétaux – favorise la formation de particules de plus petite taille, mieux dispersées, avec une morphologie plus homogène. Cela conduit à une surface spécifique plus élevée, offrant ainsi davantage de sites actifs pour l'adsorption des polluants et pour les réactions photocatalytiques. D'un point de vue optique, cette méthode douce peut induire une cristallinité accrue ou, au contraire, introduire des défauts structuraux contrôlés, comme des lacunes d'oxygène, qui améliorent la séparation des paires électron-trou. Ces caractéristiques limitent leur recombinaison rapide, prolongeant la durée de vie des porteurs de charge et augmentant ainsi la génération d'espèces réactives nécessaires à l'oxydation des polluants. En somme, la synthèse verte optimise à la fois la structure et le comportement électronique des matériaux ce qui explique leurs efficacités accrues en photocatalyse.

### III.4. Étude comparative avec d'autres photocatalyseurs rapportés dans la littérature

Les résultats obtenus dans notre étude sont cohérents avec ceux rapportés par Milošević et al. [25], qui ont développé des hydrogels composites à base de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CMC}/\text{alginate}$  pour l'élimination simultanée de colorants organiques cationiques et anioniques. Dans leur étude, l'efficacité photocatalytique était fortement influencée par la charge des colorants, la structure du support, et les interactions entre les polluants et la matrice polymérique. De façon analogue à notre système, ils ont montré que :

- la forte adsorption d'un colorant cationique (comme le Bleu de Méthylène) pouvait inhiber la photodégradation en réduisant l'accès à la lumière et aux sites catalytiques,
- les colorants anioniques (comme Orange G ou RBBR) étaient plus facilement dégradés dans certaines conditions, surtout lorsque la répulsion électrostatique avec la matrice permettait une meilleure diffusion et accessibilité,
- la synergie adsorption–photocatalyse dépendait fortement de la compatibilité électrostatique entre le colorant et le catalyseur/support,

- les espèces principales impliquées dans l'élimination des colorants étaient les électrons ( $e^-$ ) et les trous ( $h^+$ ) et les radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ), ce qui confirme nos propres observations dans l'étude.

Enfin, l'approche d'immobilisation du catalyseur dans une matrice, tout en induisant une légère diminution de l'efficacité par rapport à un système en suspension libre, présente l'avantage crucial d'éviter les étapes coûteuses de récupération du catalyseur, ce qui représente un atout opérationnel majeur pour les applications à l'échelle industrielle.

Afin de situer les performances du système photocatalytique développé dans ce travail par rapport à ceux rapportés récemment, la tableau III.3 présente une comparaison extraite de l'étude de Milošević et al. (2024), qui rassemble différents matériaux à base de  $g-C_3N_4$  et d'autres photocatalyseurs encapsulés ou supportés, appliqués pour l'élimination de divers colorants. Cette comparaison met en évidence la diversité des approches en matière de formulation des matériaux et d'efficacité photocatalytique, ainsi que les conditions opératoires spécifiques à chaque étude.

**Tableau III.3. Etude comparative pour l'élimination de colorants**

<b>Photocatalyseur</b>	<b>Polluant</b>	<b>Concentration (ppm)</b>	<b>Efficacité d'élimination</b>	<b>Référence</b>
$g-C_3N_4/CMC/SA$	Orange G	10	98 % en 180 min	[25]
$Ag/AgCl/Fe-CMC$	Rhodamine B	10	87 % en 60 min	[26]
$CMC/polyaniline/TiO_2$	Cristal Violet	50	99 % en 80 min	[26]
$g-C_3N_4/alginate$ (microsphères)	Rhodamine B	5	97 % en 34 h	[28]
$g-C_3N_4/alginate$ (microsphères)	Bleu de Méthylène	10	81 % en 42 h	[28]
$g-C_3N_4/alginate$ (billes)	Rhodamine B	10	98 % en 60 min	[29]
$CuO/g-C_3N_4/alginate$	Tétracycline	13	75 % en 60 min	[30]
$N-GO/ZnO/ZnO_2/CMC$	Orange de Méthyle	10	99 % en 200 min	[31]
$N-GO/ZnO/ZnO_2/CMC$	Rhodamine B	50	99 % en 160 min	[32]

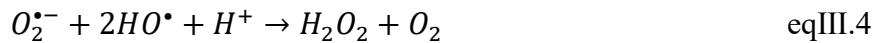
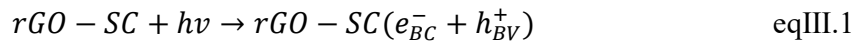
Photocatalyseur	Polluant	Concentration (ppm)	Efficacité d'élimination	Référence
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Rgo et CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Zéolite	AG 25	37,5 et 75 µM	100% en 60 min	Présente étude

### III.5. Mécanisme de dégradation de colorant

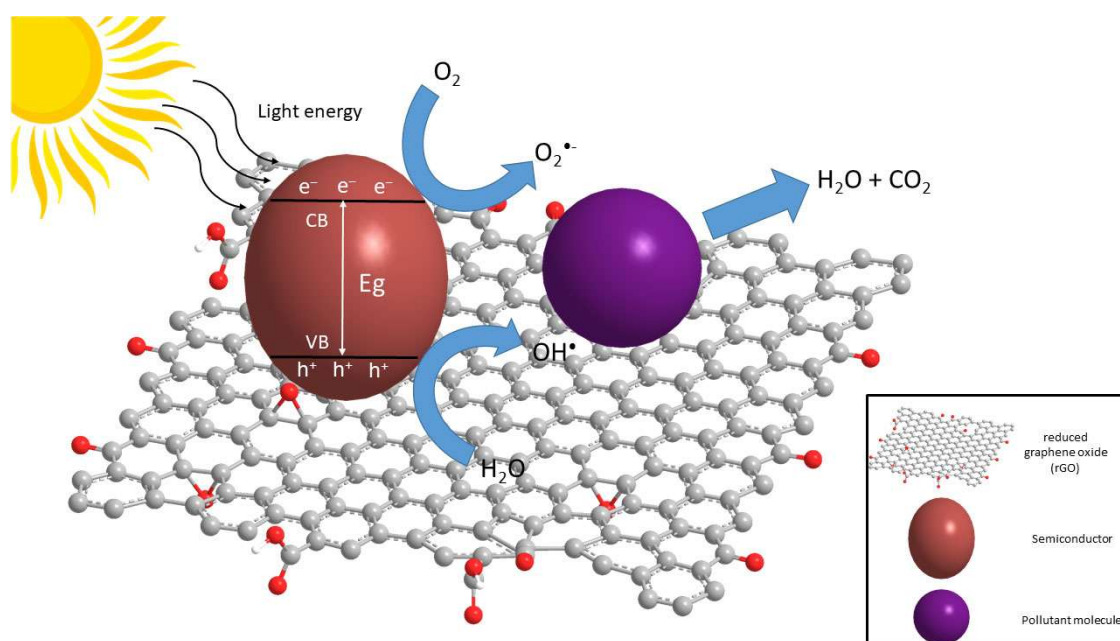
#### Cas semi-conducteur/RGO

Mohd Kaus et al [32] ont établi que la décomposition photocatalytique de l'orange de méthyle nécessite des radicaux hydroxydes et superoxydes. Le mécanisme photocatalytique typique du composite rGO/semiconducteur pour l'élimination des polluants organiques est illustré dans la figure III.3, où la source lumineuse avec une énergie suffisante illumine le rGO/semiconducteur et la formation de paires électron-trou dans la structure semi-conductrice peut être représentée par plusieurs étapes comme dans les équations (1)-(7).

Excitation des électrons vers la bande de conduction qui laisse les trous dans la bande de valence (équation (1)) : les électrons photoinduits sont ensuite transférés vers les surfaces de rGO (équation (2)), et ces électrons sont absorbés par les molécules d'oxygène et créent des radicaux superoxydes (équation (3)) qui peuvent également être convertis en radicaux hydroxydes (équation (4) et (5)).



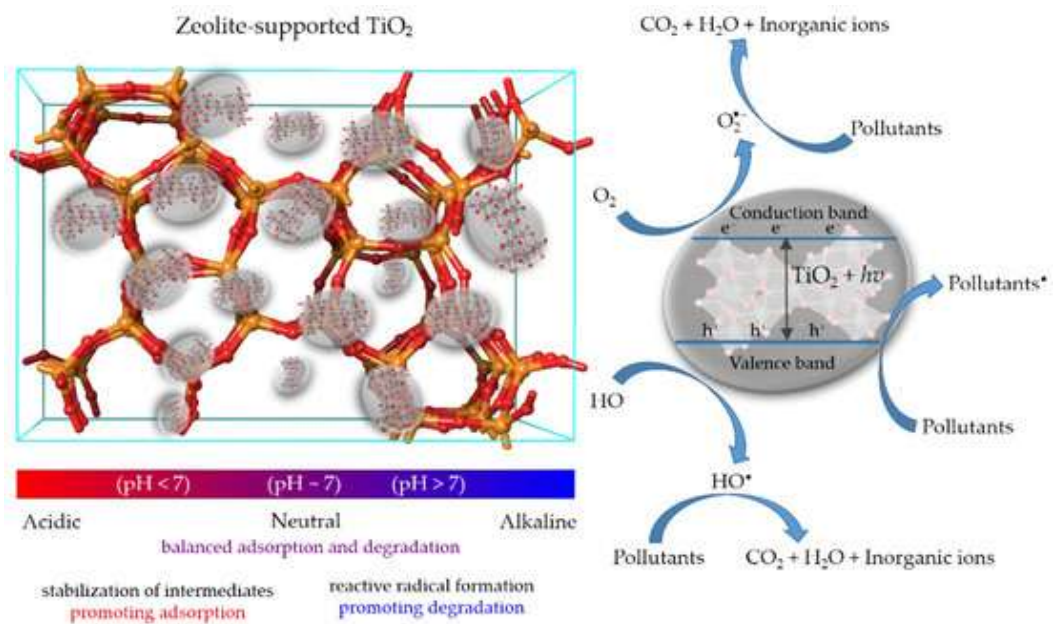
Cela montre que le rGO joue un rôle essentiel dans la réduction du taux de recombinaison des paires électron-trou. Par le biais d'une réaction oxydative (équation (6)), l'interaction entre les molécules d'eau et les trous crée des radicaux hydroxyles, et les radicaux ont une grande capacité d'oxydation qui peut dégrader les contaminants ciblés dans l'eau (équation (7)) qui peut dégrader les contaminants ciblés dans l'eau (équation (7)).



**Figure III.3.** Mécanisme approprié pour la photodégradation de divers composés organopolluant à haute teneur en semi-conducteurs sous irradiation solaire [32].

### Cas semi-conducteur/zéolithe

Armakovic et al [33] ont utilisé les zéolithes, matériaux aluminosilicatés qui présentant une surface élevée, une structure cristalline et une structure poreuse bien définie. Il ont montré que ces propriétés ont permis une adsorption sélective des polluants organiques et inorganiques, les concentrant efficacement près des sites photocatalytiques du  $\text{TiO}_2$ . Par conséquent, l'efficacité de la réaction est considérablement accrue grâce à « l'effet de préconcentration », qui garantit que les polluants sont plus facilement disponibles pour l'élimination photocatalytique (figure III.4).



**Figure III.4.** Schéma général des mécanismes de photocatalyse composite TiO<sub>2</sub>-zéolite [33].

## **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

La présente étude a porté sur l'élaboration et l'évaluation de matériaux composites à base de ferrite de calcium ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) combinée à deux supports distincts : la zéolithe et l'oxyde de graphène réduit (rGO), en vue du traitement d'un colorant textile réfractaire, l'Acide vert 25 (AG25). Ce travail s'inscrit dans la recherche de procédés avancés de

dépollution des effluents industriels, en particulier ceux émis par le secteur textile, qui représentent une source majeure de pollution organique persistante.

Les résultats obtenus ont mis en évidence une synergie significative entre adsorption et photocatalyse, offrant une efficacité accrue dans l'élimination du colorant étudié. Parmi les formulations testées, le composite  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$  au ratio massique 90:10 a montré la meilleure performance, en raison de l'amélioration de la séparation des charges photogénérées et de l'augmentation de la surface d'adsorption. De même, pour le composite  $\text{CaFe}_2\text{O}_4@\text{zéolithe}$ , le ratio 1:0,5 a permis d'optimiser l'efficacité photocatalytique en maintenant une forte densité de sites actifs tout en bénéficiant de la capacité adsorbante de la zéolithe.

Par ailleurs, l'impact du mode de synthèse a également été souligné : les matériaux obtenus par voie dite « verte » se sont avérés plus performants que ceux issus de méthodes conventionnelles, grâce à une meilleure dispersion des particules, une morphologie contrôlée et une cristallinité favorable.

Ces résultats confirment que l'association judicieuse de nanoferrites avec des supports texturés peut conduire à des matériaux hybrides efficaces, stables et potentiellement

### **Perspectives**

Afin d'approfondir ces résultats, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- L'étude de la réutilisabilité des catalyseurs sur plusieurs cycles de traitement ;
- La mise en œuvre des matériaux sur des effluents réels, plus complexes que les solutions modèles ;
- L'exploration d'autres sources d'irradiation (solaire naturelle, LED à spectre élargi) dans un souci d'économie énergétique.

En conclusion, ce travail constitue une contribution pertinente à la valorisation des nanoferrites dans les procédés de traitement des eaux, et ouvre la voie au développement de systèmes photocatalytiques performants, durables et respectueux de l'environnement.

## Références bibliographiques

- [1] . Al-Musawi, T.J., Mengelizadeh, N., Kassim, W.M.S., Sillanpaa, M., Siddiqui, S.H., Shahbaksh, S., Balarak, D., 2022. Sonophotocatalytic degradation and operational parameters optimization of diazinon using magnetic cobalt–graphene nanocomposite as a catalyst. *J. Water Process. Eng* 46, 102548. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102548>
- [2] Fan, G., Yang, S., Du, B., Luo, J., Lin, X., Li, X., 2022. Sono-photo hybrid process for the synergistic degradation of levofloxacin by FeVO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>: Mechanisms and kinetics. *Environ. Res.* 204, 112032. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2021.112032>
- [3] Du, J.J., Yuan, Y.P., Sun, J.X., Peng, F.M., Jiang, X., Qiu, L.G., Xie, A.J., Shen, Y.H., Zhu, J.F., 2011. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. *J. Hazard Mater.* 190 (1–3), 945–951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>. Lk
- [4] Jampani, M., Gothwal, R., Mateo-Sagasta, J., Langan, S., 2022. Water quality modelling framework for evaluating antibiotic resistance in aquatic environments. *J. Hazard. Mater. Lett.* 3, 100056 <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100056MI>
- [5] S. Taneja, D. Chahar, P. Thakur, A. Thakur, Influence of bismuth doping on structural, electrical and dielectric properties of Ni–Zn nanoferrites, *J. Alloys Compd.* 859 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157760> 157760.
- [6] ] A. Manohar, K. Chintagumpala, K.H. Kim, Mixed Zn – Ni spinel ferrites: structure, magnetic hyperthermia and photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 47 (2021) 7052–7
- [7] ] P. Manivasagan, S. Ashokkumar, A. Manohar, A. Joe, H.W. Han, S.H. Seo, T. Thambi, H.S. Duong, N.K. Kaushik, K.H. Kim, E.H. Choi, E.S. Jang, Biocompatible calcium ion-doped magnesium ferrite nanoparticles as a new family of photothermal therapeutic materials for cancer treatment, *Pharmaceutics* 15 (2023) 1555.
- [8] I.M.Ashraf, Mohd Taukeer Khan, S.AlFaify, etc., *Materials Letters*, 285 (2021) 129174, <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129174>.
- [9] B. Ravi Kumar, I.S. Yahia, etc., *Sensors and Actuators A: Physical*, 319 (2021) 112544, <https://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2021.112544>
- [10] ] I. Jahan, Nanotechnology for drug delivery and cancer therapy, in: *Handbook of Research on Green Synthesis and Applications of Nanomaterials*, IGI Global, 2022, p. 338.

- [11] Cuong, H. N., et al., (2022) 203, 111858.
- [12] H. Mohseni, H. Shokrollahi, I. Sharifi, K. Gheisari, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Magnetic and structural studies of the Mn-doped Mg – Zn ferrite nanoparticles synthesized by the glycine nitrate process, J. Magn. Mater. 324 (22) (2012) 3741–3747, <https://doi.org/10.1016/j.jm.2012.07.011>.
- [13] C. Bradu, E-A. Olaru, M. Magureanu, G. Crini, Chapitre XIV. Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux, (2017). doi:10.4000/books.pufc.11177.
- [14] F. Abdelmalek, M. R. Ghezzar, M. Belhadj, A. Addou, J. Brisse, Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, nd. Eng. Chem. Res. (2006), doi.org/10.1021/ie050058s
- [15] 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<sub>2</sub>, Applied Catalysis B: Environmental (2007), doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008
- [16] H. C Neppolian. S. Choi, B. Sakthivel, Arabindoo, V. Murugesan, “Solar/UV induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes,” J. Hazard. Mater, (2002), doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6
- [17] B. Gayathri Manju, P. Raji, Appl. Phys. A 126(156)(2020)1–12
- [18] S. Kumari, P. Thakur, S. Singh, A. Thakur, Materials Today : proceedings A detailed structural analysis , morphological and optical study of Mg-Zn nano ferrite, Mater. Today Proc. (2022) 3–6, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.201>. . xxxx
- [19] C. Van Tran, et al., New TiO<sub>2</sub>-doped Cu – Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater, J. Hazard Mater. 420 (2021), 126636, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126636>. April.
- [20] Phénomènes d'adsorption : définition, mécanismes et types d'adsorption : bref aperçu. Rabat (Maroc) : Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique (IMIST), 22-09-2021, Vol. 13 (2021).
- [21] Adsorption et adsorbants. J2730, Paris : Techniques de l'Ingénieur, décembre 2016, Vol. Archives Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (base documentaire).
- [22] L'adsorption et l'environnement. Paris : ENS - Culture Sciences-Chimie (École Normale Supérieure), 01.12.03.

- [23] T.D.Nguyen-Phan,; V.H Pham, . ; E.W. Shin, H.-D Pham, . Kim, S.; J.S. Chung, E.J. Kim, S.H. Hur, The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* 2011, 170, 226–232
- [24] Étude de la dépollution des eaux usées par les zéolithes synthétisées. Adrar (Algérie) : Faculté des Sciences et de la Technologie, Département des Sciences de la Matière, 2023. 123456789/8786..
- [25] K. Milošević, D.Lončarević, M.Kalagasidis Krušić, M.Hadnađev-Kostić, & J.Dostanić,. Eco-Friendly g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Carboxymethyl Cellulose/Alginate Composite Hydrogels for Simultaneous Photocatalytic Degradation of Organic Dye Pollutants. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(14), 7896 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25147896>
- [26] H.; Heidarpour, M. Golizadeh,; M. Padervand,; A. Karimi,; M. Vossoughi,; Tavakoli, M.H. In-Situ Formation and Entrapment of Ag/AgCl Photocatalyst inside Cross-Linked Carboxymethyl Cellulose Beads: A Novel Photoactive Hydrogel for Visible-Light Induced Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2020, 398, 112559
- [27] T. Benhalima,; M. Mokhtari,; H. Ferfera-Harrar, Synergistic Adsorption/Photodegradation Effect for Effective Removal of Crystal Violet Dye and Acetamiprid Pesticide Using Fe<sup>3+</sup> Cross-Linked Ternary Carboxymethyl Cellulose/Polyaniline/TiO<sub>2</sub> Photocomposites. *J. Water Process Eng.* 2024, 57, 104670.
- [28] D. Hao,; Q. Huang,; W. Wei,; X. Bai,; B.-J. Ni, A Reusable, Separation-Free and Biodegradable Calcium Alginate/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Microsphere for Sustainable Photocatalytic Wastewater Treatment. *J. Clean. Prod.* 2021, 314, 128033.
- [29] Y. Narita,; K. Nishi,; T. Matsuyama,; J. Ida, Reusable Isotype Heterojunction GC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Alginate Hydrogel Spheres for Photocatalytic Wastewater Treatment. *RSC Adv.* 2024, 14, 20898–20907.
- [30] M.D.F. Valiyathur, A.B. Kottur, M.S Sakvai,. Alginate Reinforced Composite of CuO-GC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity. *Mater. Lett.* 2024, 371, 136901.
- [31] Y. Xue, ; Y. Lu,; K. Feng,; C. Zhang,; X. Feng,; Y. Zhao,; L. Chen, Preparation of the Self-Accelerating Photocatalytic Self-Cleaning Carboxymethyl Cellulose Sodium-Based Hydrogel for Removing Cationic Dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 250, 125891.

[32] N.H. Mohd Kaus,; A.F. Rithwan,; R. Adnan,; M.L. Ibrahim,; S. Thongmee,; Mohd Yusoff, S.F. Effective Strategies, Mechanisms, and Photocatalytic Efficiency of Semiconductor Nanomaterials Incorporating rGO for Environmental Contaminant Degradation. *Catalysts* 2021, 11, 302. <https://doi.org/10.3390/catal11030302>

[33] S.J. Armaković,; S. Armaković, . Zeolite-Supported TiO<sub>2</sub> for Enhanced Photocatalytic Performance in Environmental Applications: A Review. *Catalysts* 2025, 15, 174. <https://doi.org/10.3390/catal15020174>