

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

- *Kharroubi Khaldia nadia*
- *Belmehdi Fatima el zahraà*

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

Sujet :

Traitement d'un polluant organique le Bleu Méthylène dans l'eau par les nanoparticules

Soutenu le: 15/10/2020

Devant le jury:

BENHEBAL Hadj	Prof.	Président	UNIV .Tiaret
CHOUGUI Abdelkader	MCA	Examineur	UNIV .Tiaret
BENABDELLAH Abdelkader	MCA	Examineur	UNIV .Tiaret
HALFADJI Ahmed	MCB	Encadrant	UNIV .Tiaret
NAOUS Mohamed	MCB	Co-Encadrant	UNIV .Tiaret

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENT

On remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Mr. BENHEBAL Hadj Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, qui a accepté de présider le jury de soutenance. Également nous remercions Monsieur CHOUGUI Abdelkader (MCA) et BENABDELLAH Abdelkader (MCA), d'avoir accepté de juger ce travail..

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur Monsieur HALFADJI Ahmed, et notre co-encadreur Monsieur NAOUS Mohammed, docteurs à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour accepter de nous encadrer et de diriger ce travail et aussi pour l'aide compétente qu'ils nous ont apporté. Merci pour vos conseils, orientations et vos encouragements.

Nous sommes reconnaissants à l'ensemble des enseignants ayant collaboré à notre formation.

Nos remerciements s'adressent aussi à l'ensemble de nos camarades de la promotion spécialement ; _ LASSOUANI Hadjir

_ BELMISSABIH Maroua

_ BEKKOUCHE Assia

Finalement, il nous est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de pré ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous...

Merci à tous...

DÉDICACE

À la lumière de nos jours, les sources de nos efforts, les flammes de nos cœurs, nos vies et nos bonheurs ; nos mamans que nous adorons.

À nos exemples éternels, nos soutiens moraux et sources de joie et de bonheur, ceux qui se sont toujours sacrifiés pour nous voir réussir, que dieu vous garde dans son vaste paradis, à vous nos pères

À nos chers sœurs et frères.

À nos oncles et tantes.

À tous nos amis et collègues.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, nous vous disons merci.

Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir.. 

Liste des Figures

CHAPITRE I : Bibliographies

La pollution des eaux par les colorants et son traitement par les nanoparticules

Figure I.1. : variétés des colorants.

Figure I.2. Mécanisme de synthèse de BM.

Figure I.3. : Structure chimique de Bleu Méthylène MB

Figure I.4. : Différents procédés d'oxydations avancées.

Figure I.5. la tailles des nanoparticules comparées à d'autre structures.

CHAPITRE II : Partie expérimentales

Figure.II.1. : Préparation de solution du BM.

Figure. II.2. : La série des solutions à différentes concentrations [1 ~ 10] mg.L⁻¹.

Figure II.3 : Courbe d'Etalonnage de BM.

Figure.II.4. :a)Magnétite dans la nature et b) Magnétite synthétisée.

Figure.II.5. Préparation du catalyseur Fe₃O₄ nanoparticules.

Figure II.7 : les deux nanoparticules (a)TiO₂-ZnO et (b) TiO₂-Fe₃O₄.

Figure.II.8 : les différentes nanoparticules synthèses dans cette étude.

Figure.II.9. (a) La réaction sans chauffage et lumière, (b) après 1H avec le chauffage et lumière.

Figure. II.10. Appareil de DRX.

Figure.II.11 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Figure.II.12. Spectrophotomètre UV-visible utilisé dans ce travail.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Figure. III.1. Spectre DRX des nanoparticules TiO₂-Fe₃O₄, Fe₃O₄ et TiO₂.

Figure. III.2. Spectre DRX des nanoparticules TiO₂-ZnO, ZnO et TiO₂.

Figure. III.3 : Effet de PH sur la dégradation de BM.

Figure. III. 4 : Effet de la concentration de bleu de méthylène sur la dégradation de BM.

Figure. III.5 : Effet de la concentration de [H₂O₂] sur la dégradation de BM.

Figure. III.6 : Effet de catalyseur sur la dégradation de BM par le procédé fenton.

Figure. III.7 : La décomposition de H₂O₂ sur la surface de Fe₃O₄.

Figure. III.8 : comparaison des quatre nanoparticules dans la dégradation de BM dans les conditions optimales de Fe₃O₄.

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : Bibliographies

La pollution des eaux par les colorants et son traitement par les nanoparticules

Tableau I.1. : Classification et traitement des colorants.

Tableau I.2. Techniques d'oxydation leurs avantages et désavantages.

Tableau I.3. : Propriétés et application des nanoparticules

CHAPITRE II : Partie expérimentales

Tableau II.1. : Produits chimiques utilisés.

Tableau II.2. : Caractéristiques et structure chimique du (MB).

Tableau II.3. : les valeurs d'étalonnages du BM.

Tableau II.4. : Propriétés physicochimique de Fe_3O_4 .

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Tableau.III.1. : les paramètres optimaux Fe_3O_4 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Liste des Abréviations

A : Absorbance

Abs : Absorbance

Ads : Adsorption

Al₂(SO₄)₃. 18H₂O : le sulfate d'aluminium (alun)

BM : Bleu de méthylène

C : Concentrions

C_f : Concentration finale de BM

C_i : Concentration initial de BM

C₀ : Concentration initiale

CFC : Cubique à face centrées

DRX : Diffraction des rayons X

Eq : Equation

ERI : les eaux usées industrielles

ERU : les eaux usées urbaines

Fe₃O₄ : Tétroxyde de trifer (magnétite)

FeCl₃. 6H₂O : le chlorure ferrique,

FeCl₃. 6H₂O : le sulfate ferrique x.

FeSO₄. 7H₂O: le sulfate ferreux

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

K : Constante de vitesse de premier ordre

Kj : kilo-joule

NaAlO₂ : l'aluminate de sodium

NP : Nanoparticule

O₃ : Ozonation

-OH : Groupement hydroxyle (alcool)

PCB : polychlorobiphényles

PF : Photo fenton

PH : Potentiel hydrogène

POA : Procédés d'oxydation avancée

R : Rendement(%)

T : Température (°C)

t : Temps (heure, minute)

T : Temps de réaction (mn)

TiO₂ : L'oxyde de titane

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

V : Volume

Vis : Visible

λ : Longueur d'onde (nm)

ZnO : l'oxyde de zinc

ε : Coefficient d'extinction molaire

Sommaire

	Remerciements	li
	Dédicaces	iii
	Liste des figures	Iv
	Liste des tableaux	V
	Liste des abréviations	vi
	Sommaire	viii
	Résumé	xi
	Introduction Générales	01
	Chapitre I : Bibliographies	04
I.1.	L'eau et la pollution.....	05
I.1.1.	La pollution des eaux.....	05
I.1.2.	La pollution organique des eaux.....	05
I.1.3.	Les différents types de pollutions organiques.....	06
I.1.3.a	Pollution physique.....	06
I.1.3.b.	Pollution chimique.....	07
I.1.3.c.	Pollution biologique.....	07
I.1.4.	Origines de pollution des eaux par des polluants organiques.....	07
I.1.4.a.	La pollution industrielle.....	07
I.1.4.b.	La pollution agricole.....	07
I.1.4.c	La pollution domestique.....	07
I.1.4.d.	La pollution accidentelle.....	07
I.2.	Les colorants.....	07
I.2.1	Définition des colorants.....	07
I.2.2	Les colorants, et leur origine.....	08
I.2.3.	Classification des colorants et leurs traitements.....	08
I.2.4.	Les colorants et leurs impacts environnementaux et sanitaires.....	09
I.2.5.	Colorants de textile.....	10
I.2.5.a.	Usages de bleu de méthylène.....	10
I.2.5.b.	Toxicité du bleu de méthylène.....	11
I.3.	Méthodes de traitement des eaux polluées.....	12
I.4	Les Procédés de traitement des colorants	12
I.4.1.	Méthodes physiques.....	12
I.4.1.a.	Adsorptions sur charbon actif.....	12
I.4.1.b.	Filtration membranaire.....	13
I.4.1.c.	Coagulation/floculation.....	13
I.4.2.	Méthodes biologiques	13
I.4.3.	Méthodes chimiques	13
I.4.3.a	Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	14
I.4.4.	La procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)	15
I.4.5.	Procédé de photolyse : UV/ H_2O_2	16
I.4.6.	La photo catalyse	16
I.4.7.	Avantages et inconvénients de la photo catalytique	17
I.5.	Les nanoparticules	18
I.5.1.	Propriétés des nanomatériaux	18
I.5.2.	Propriétés catalytiques	19
I.5.3.	Quelques exemples d'applications des nanoparticules	19
I.5.4.	Procédés de synthèse de nanomatériaux.....	19
I.5.5.	Nanoparticules inorganiques	20

I.5.5.a.	Les métaux.....	20
I.5.5.b.	Les oxydes métalliques	20
I.5.5.c.	Oxyde de fer	20
I.5.6.	Méthode de synthèse des nanoparticules	21
I.5.6.a.	La coprécipitation	21
I.5.6.b.	Méthode Hydrothermale.....	21
I.5.6.c.	Méthode Sol – gel	21
	Chapitre II : Partie expérimentales	22
II.1.	Produits et matériels.....	23
II.1.1.	Matériels	23
II.1.2.	Appareillage	24
II.1.3.	Produits chimiques	24
II.2.	Le polluant organique étudié (Bleu de Méthylène)	25
II.3.	Préparation et étalonnage de BM	25
II.3.1.	Dilution	27
II.3.2.	Facteur de dilution.....	27
II.4.	Préparation des différentes nanoparticules	27
II.4.1.	Préparation des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4)	27
II.4.2.	Préparation des nanoparticules ZnO	30
II.4.3.	Préparation de $TiO_2@ZnO$ et $TiO_2@Fe_3O_4$	30
II.5.	Etude de dégradation de BM par procédé Fenton hétérogène dans un système $Fe_3O_4-H_2O_2$	31
II.5.1.	Effet de pH.....	33
II.5.2.	Effet de concentration initiale de BM	33
II.5.3.	Effets de la concentration de H_2O_2	33
II.5.4.	Effet de la masse de catalyseur (Fe_3O_4)	33
II.6.	Dégradation de BM avec d'autres nanoparticules	34
II.7.	Les méthodes d'analyse	34
II.7.1.	Analyse des matériaux synthèses par la diffraction des rayons X	34
II.7.2.	Spectrophotométrie UV-visible.....	35
	Chapitre III : Résultats et discussion	37
III.1.	Analyse de $TiO_2@Fe_3O_4$, Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO et $TiO_2@ ZnO$ par DRX.	38
III.2.	Etude de dégradation de BM dans un système fenton $Fe_3O_4- H_2O_2$, $TiO_2@Fe_3O_4- H_2O_2$ (Fenton procédé)	41
III.2.1.	Effet de PH de milieu.....	41
III.2.2.	Effet de la concentration initiale de BM.....	42
III.2.3.	Effet de la concentration de H_2O_2	44
III.2.4.	Effet de la masse de catalyseur.....	46
III.3.	Comparaison entre les quatre Nanoparticules dans la dégradation de BM..	48
	Conclusion Générales	50
	Références Bibliographiques	53

RESUME :

Les colorants organiques sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries de textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution des eaux une fois évacués dans l'environnement. Dans la perspective de traiter ces polluants, nous avons étudié la dégradation d'un polluant organique, le Bleu méthylène dans un milieu aqueux par oxydation avancé avec sur nanoparticules et nano-composites.

Notre objectif dans ce travail de fin d'étude était donc la mise au point d'un procédé Fenton en phase hétérogène par un catalyseur solide (nanomatériaux) pour l'élimination d'un polluant organique au choix. Les nanoparticules de Fe_3O_4 et de ZnO et les nano-composites de $Fe_3O_4-TiO_2$ et $ZnO-TiO_2$ de taille ≤ 50 nm ont été bien synthétisées et caractérisées par le DRX. Les résultats obtenus pour la dégradation du bleu de méthylène en présence des nanoparticules montrent une dégradation maximale de 80-85% dans un milieu acide, pour un temps optimal de 150 min, avec une concentration initiale de BM et de peroxyde d'hydrogène de 40 mg.L⁻¹ et 0,5 M respectivement. La masse de catalyseur nécessaire dans cette étude pour le traitement du bleu de méthylène était de 10 mg pour Fe_3O_4 et 20 mg pour $TiO_2-Fe_3O_4$.

ABSTRACT:

Organic dyes are widely used in printing, food, cosmetic and clinical products, but especially in textile industries for their chemical stability and ease of synthesis. However, dyes in the environment can be contaminated water. In the aim of treatment these pollutants, present study focused in remove of an organic pollutant, methylene blue from aqueous solution using nanoparticles and nano-composites. Nanoparticles of Fe_3O_4 and ZnO and nano-composites of $Fe_3O_4 - TiO_2$ and $ZnO - TiO_2$ with sizes ≤ 50 nm were synthesized and characterized by XRD. The results obtained for the removal of methylene blue in the presence of nanoparticles showed the optimal conditions for this process were : in an acidic medium, for an optimal time of 150 min, to initial concentration of BM and hydrogen peroxide of 40 mg.L⁻¹ and 0.5 M respectively. The amount of catalyst required in this study to treatment of methylene blue were 10 mg for Fe_3O_4 and 20 mg for $TiO_2 - Fe_3O_4$. which removal recovery obtained is 80-85% .

The aim of this study is applied Fenton process in a heterogeneous phase using a solid catalyst (nanomaterials) to removal of an organic pollutant (Methylene Blue).

ملخص:

تستخدم الأصباغ العضوية على نطاق واسع في الطباعة والمواد الغذائية ومستحضرات التجميل والمنتجات السريرية، ولكن بشكل خاص في صناعات النسيج لاستقرارها الكيميائي وسهولة تركيبها. ومع ذلك، فإن هذه الأصباغ مسؤولة عن تلوث المياه بمجرد إطلاقها في البيئة. بهدف معالجة هذه الملوثات، قمنا بدراسة تحلل الملوثات العضوية، الميثيلين الأزرق في الوسط المائي مع الجسيمات النانوية والمركبات النانوية. تم بحجم ≥ 50 نانومتر جيداً وتميزت بـ $ZnO - TiO_2$ و $Fe_3O_4 - TiO_2$ والمركبات النانوية لـ ZnO و Fe_3O_4 تصنيع الجسيمات النانوية من تظهر النتائج التي تم الحصول عليها لتحلل الميثيلين الأزرق في وجود الجسيمات النانوية أقصى قدر من التدهور في وسط حمضي، لوقت DRX. و بيروكسيد الهيدروجين 40 مجم. 0.5 م على التوالي، حيث يتم الحصول على معدل تدهور BM مثالي يبلغ 150 دقيقة، مع تركيز أولي لـ $TiO_2 - Fe_3O_4$ و 20 مجم لـ Fe_3O_4 بنسبة 80-85٪. كانت كتلة المحفز المطلوب في هذه الدراسة لمعالجة الميثيلين الأزرق 10 مجم لـ في مرحلة غير متجانسة باستخدام محفز صلب (مواد متناهية الصغر) Fenton لذلك كان هدفنا في عمل نهاية الدراسة هذا هو تطوير عملية لإزالة الملوثات العضوية

Introduction Générale

De nos jours, la civilisation industrielle a influencé d'une façon directe et sévère sur la qualité de la vie humaine ainsi que la perfection, la flexibilité et la tolérance des écosystèmes naturels. La pollution de l'environnement (eau, sol et air) est devenue un problème sérieux pour la santé. L'eau, cet élément très précieux est le plus touché des matrices environnementales par la pollution d'origine industrielle [1]. Nombreux composés organiques dangereux et toxiques sont détectés dans l'eau. Parmi ces polluants organiques qui sont difficile à éliminer, on trouve certains composés organiques tels que les colorants issus de l'industrie de fabrication de textiles et autre [2].

Le problème lié à la pollution des eaux par les composés organiques réside dans leur impact sur l'écosystème et les organismes vivants (homme, faune, flore). Il est primordial de traiter cette pollution car en plus des atteintes directes sur la santé humaine, ces polluants peuvent atteindre l'eau souterraine par infiltration et l'air par volatilisation [3]. Le traitement des eaux pollués consiste principalement à l'élimination ou la dégradation des polluants et de rendre l'eau propre pour un usage domestique, industriel ou agricole [4].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/an [5].

Les Procédés d'oxydation Avancée (POA), basés sur la génération in situ des radicaux hydroxyles très oxydants, ont démontré leur efficacité dans le traitement de nombreux types d'effluents organiques en phase aqueuse [6].

L'apport de nouvelles technologies plus efficace au traitement des eaux pollués par des colorants utilisant des nouveaux matériaux ou nano-composites dans le procédé d'oxydation permet de préserver et de restaurer la qualité des eaux en tenant compte de la protection des écosystèmes.

A cet égard, le principe du procédé Fenton en phase homogène consiste à initier des réactions d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec les ions ferreux (Fe^{2+}) ou ferriques (Fe^{3+}) en vue de générer des espèces radicalaires réactives (OH^\bullet , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$) [7].

Le procédé Fenton conventionnel présente l'inconvénient d'être applicable à un domaine étroit de pH. Le fer est susceptible de précipiter sous forme de boues d'hydroxydes, ce qui demande des coûts de traitement supplémentaires et limite l'utilisation pérenne du procédé [8]. L'application du procédé Fenton en phase hétérogène, c'est-à-dire en présence de catalyseurs solides, apparaît donc comme une alternative intéressante permettant une régénération plus aisée du catalyseur et éventuellement de travailler à un intervalle de pH plus étendue.

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer les paramètres et les mécanismes gouvernants la réactivité des catalyseurs (des nanomatériaux) en procédé Fenton/photo-Fenton. Dans cette perspective Nous avons étudié la dégradation d'un polluant organique, le Bleu méthylène dans le milieu aqueux avec des nanoparticules et des nano-composites.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette mémoire s'organisent en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique qui dressera un bilan des connaissances sur l'eau et la pollution, les polluants organiques (les colorants), les différentes voies de traitement la contamination des eaux, et les nanoparticules, afin de définir les objectifs de ce travail et de proposer les approches méthodologiques appropriées.

Le deuxième chapitre qui est la partie expérimentale comporte deux parties. La première partie est consacré à la synthèse des nanoparticules de Fe_3O_4 et de ZnO et des nano-composites de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ et ZnO-TiO_2 ainsi que leurs caractérisations par diffraction de rayon X (DRX). Dans la deuxième partie, nous avons procédé à la dégradation du Bleu de méthylène en utilisant le Fe_3O_4 et le $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ par le procédé d'oxydation Fenton. L'autre partie est consacrée à l'optimisation des paramètres de dégradation du bleu de méthylène : pH, concentration de H_2O_2 , concentration de BM et la quantité des nanoparticules.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats expérimentaux obtenue sur les nanostructures synthétisées et sur l'efficacité de traitement de Bleu Méthylène on utilisant le Fe_3O_4 et le $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, ainsi la comparaison entre les 4 nanomatériaux sur la dégradation de BM dans le milieu aqueux.

- La synthèse des nanoparticules Fe_3O_4 et ZnO et des nano-composites $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ et ZnO-TiO_2 et leurs caractérisations avec le DRX.

- Application de Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ dans le procédé fenton à la dégradation de bleu méthylène, avec l'optimisation des différents paramètres tel que pH, concentration de H_2O_2 , concentration de Bleu méthylène et la masse de nanoparticules.
- Comparaison entre les 4 nanomatériaux synthèses à la dégradation de bleu méthylène.

Bibliographie :
**La pollution des eaux par
les colorants et son
traitement par les
nanoparticules**

La pollution de l'environnement (eau, sol et air) est aujourd'hui, un problème sérieux pour la vie humaine. L'eau est parmi les matrices environnementales touchées par la pollution diffusée. Nombreux composés organiques dangereux et toxiques sont détectés dans l'eau. Parmi ces polluants organiques difficiles à éliminer, on trouve les colorants issus de la fabrication des textiles et autres industries[9].

L'eau est un élément primordial et indispensable à la vie et l'activité humaine. Elle couvre les trois quarts de la surface de la terre. C'est une composante majeure du monde minéral et organique. L'eau potable doit être claire, incolore, fraîche (10°C-12°C), avec un pH neutre. Elle ne doit pas contenir des substances organiques et/ou minérales toxiques et doit être exempt de bactéries pathogènes[10].

Les eaux varient selon leur source, on peut citer : l'eau de barrage, l'eau minérale, l'eau pluvial et les eaux usées. Ces dernières, sont divisées en deux catégories : les eaux usées urbaines (*ERU*), les eaux usées industrielles (*ERI*)[11].

I.1. L'eau et la pollution :

I.1.1. La pollution des eaux :

La pollution de l'eau, est toute modification physique ou chimique de la qualité de l'eau, qui directement ou indirectement, peut rendre l'eau impropre. On distingue deux types de pollution principaux [12]:

- La pollution naturelle : illustre la variation dans l'augmentation de la température ou la salinité de l'eau, ou l'augmentation des matériaux exceptionnels.
- La pollution chimique : des formes multiples comme pollution de l'eau usée par déversement de déchet industriel qui peut contenir des colorants et les dérivés pétroliers et la pollution des eaux par des déchets agricoles comme les pesticides et les engrais.

I.1.2. La pollution organique des eaux:

La pollution organique des eaux se caractérise par une présence importante des polluants organiques (carbonés) tel que l'ammoniac, les composés phénoliques, les hydrocarbures polyaromatiques, les organochlorés comme les biphényles polychlorés. Ces composés organiques proviennent soit de la surface du sol; par l'épandage des produits solides (engrais, herbicides, pesticides), soit par la fermentation anaérobie (le dioxyde de carbone)[13].

I.1.3. Les différents types de pollutions organiques :

On peut citer trois types de pollution organiques : la pollution physique, la pollution chimique et la pollution biologique.

I.1.3.a. La pollution physique :

Les pollutions physiques humaines sont de trois catégories [14]:

- Les rejets de matière en suspension inertes ou fermentescibles (mécanique),
- Les rejets de calories (thermiques),
- Les rejets pouvant entraîner une nuisance radio-actinique (radioactive).

Une pollution mécanique est due à une charge importante des eaux en éléments organiques en suspension (Particules de charbon, d'amiante, de silice, de sable, de limon, etc....) provenant d'effluents industriels ou des eaux usées de carrières, ou de chantiers divers[15].

Les rejets de matières en suspension inertes ou fermentescibles: sont les rejets d'eau de lavage provenant de l'exploitation de minéraux ou de minerais ou bien les rejets d'eau de séparation par flottation (les lavoirs à charbon, par exemple) qui renferment des matières inertes en suspension à caractère minéral dominant et qui nécessitent un traitement physique[16]. Mais certaines eaux résiduaires organique : eaux usées domestique et urbaines, eaux industrielles des industries alimentaires des industries des cuirs et peaux, nécessitent un traitement biologique pour pallier un développement microbien intense et la raréfaction de l'oxygène dissous[17].

Deuxième type de pollution physique : Les rejets de chaleurs sont plus souvent non souillés, mais charger de calories. Ces rejets élèveront la température naturelle du milieu hydrique récepteur et entraîneront un appauvrissement physique de la teneur de l'eau pluviale en oxygène, voire une mutation dans les espèces qui composent le potamot plancton[18].

Troisième type, se sont les rejets radioactifs : susceptibles de provoquer une nuisance radioactive. La pollution par les agents radioactifs est limitée par le contrôle strict effectué dans les installations nucléaires; toutefois, les risques demeurent dans certains hôpitaux face aux déchets résultant de l'utilisation des radioéléments[19].

I.1.3.b. Pollution chimique :

Elle est provoquée par la présence dans l'environnement de substances chimiques qui, normalement, sont absentes ou s'y trouvent en très faible quantité.

I.1.3.c. Pollution biologique :

Cette pollution est due à des espèces oxygénées étrangères qui provoquent des modifications et des changements dans la faune et la flore.

I.1.4. Origines de pollution des eaux par des polluants organiques :

La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Elle peut concerner les cours d'eau, les nappes d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la rosée, la neige et la glace polaire. Cette pollution peut avoir des origines diverses[12]:

I.1.4.a. *La pollution industrielle* : avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines

I.1.4.b. *La pollution agricole* : avec les déchets animaux mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.

I.1.4.c. *La pollution domestique* : avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...

I.1.4.d. *La pollution accidentelle* : avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème.

I.2. Les colorants

I.2.1 Définition des colorants :

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter. Les premiers colorants connus sont ceux qui ont été utilisés dans les grottes de Lascaux. Ils datent du Paléolithique (vers 15 000 av JC). Ils ont été utilisés depuis les premiers temps, à partir de plantes, d'animaux et de différents minéraux[20].



Figure I.1 : variétés des colorants (www.aquaportail.com/definition-3127-colorant.html)

I.2.2 Les colorants, et leur origine :

Les poudres vendues sont souvent des colorants naturels, mais ils sont actuellement remplacés par des pigments synthétiques.

Les colorants utilisés étaient le bleu le jaune et le rouge. Les bleus ont été obtenus à partir de feuilles de plantes tinctoriales comme l'indigo, les plantes à teinture des teinturiers, et d'une pomme de terre noire qui pousse dans l'altiplano. Les rouges provenaient des racines et d'un insecte connu sous le nom de cochenille. Les jaunes sont obtenus à partir de légumes tels que le poivrier, la chica, le noyer, le curcuma et le safran[20].

Un colorant en chimie, est la substance capable d'absorber certaines longueurs d'ondes, une fois fixées dans d'autres substances elles leur confèrent une couleur stable face à des facteurs physico-chimiques tels que la lumière et les oxydants[21].

Un colorant contient dans sa structure chimique, des groupes fonctionnels appelés chromophores, responsables de l'absorption de la molécule dans la région visible du spectre électromagnétique. Un auxochrome (augmenter la couleur), est un groupe chimique chargé positivement qui intensifie un chromophore dans la synthèse des colorants[22].

I.2.3. Classification des colorants et leurs traitements :

Il est important de noter que l'étiquetage n'indique pas si les colorants sont d'origine naturelle ou synthétique. Quelle que soit sa source, le colorant doit apparaître sous le nom « colorant » suivi de son nom ou de son numéro d'identification conventionnel « E1XXX ». Les colorants alimentaires peuvent être classés suivant : leur propriété principale, leur couleur, leur nature chimique (colorants poly phénoliques, azoïques ...) ou selon leurs utilisations[20].

Le traitement des colorants peut être effectué par différents processus de traitement : biologique, chimique ou physique. (Tableau I-1)

Tableau I-1: Classification et traitement des colorants.[23, 24]

Classification		Traitement	
Chimique	Triphénylméthanes	Biologique	Aérobie
	Azoïques		Anaérobie
Chimique	Indigoïdes	Chimique	Oxydation
	Anthraquinoniques		Réduction
	Phtalocyanines		Complexométrie
	Xanthènes		Résines
Tinctoriale	Acides ou anioniques.	Physique	Précipitation
	Basiques ou cationiques ;		Filtration
	Développés ou azoïque insolubles, Cuve ;		Incinération
	Réactifs ;		Adsorption

I.2.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux et sanitaires :

Parmi tous les aliments, rares sont ceux qui ne contiennent pas de colorants (naturels ou synthétiques) or, l'absorption de ceux-ci n'est pas toujours sans conséquences pour notre santé. Certains de ces colorants sont responsables d'allergie grave, d'autres sont mutagènes et écotoxiques ou encore provoquent des cancers et des tumeurs des glandes surrénales et des reins. Ces derniers effets ne surviennent que si l'on en ingère de fortes doses.

Lorsque les rejets contenant des pigments de synthèse, sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique, libère des constituants toxiques et des sous-produits nocifs. Ils vont présenter un très grand danger sur la faune et la flore.

La pollution organique se caractérise par une consommation importante d'oxygène dans le milieu récepteur, une turbidité accrue, de l'ammoniac toxique ou des composés phénoliques produits par fermentation anaérobie et une présence fréquente de dioxyde de carbone. Elle concerne les micro-organismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. La pollution organique provient principalement des excréments, des ordures ménagères et des déchets végétaux. C'est aussi une pollution chimique causée par des polluants carbonés (tels que les matières organiques, Organochloré (DDT) ou biphényles polychlorés (PCB). Ces changements environnementaux ont un impact profond sur la population. Ces polluants persistants (POP), tels que les PCB et le DDT, sont particulièrement toxiques puisqu'ils sont lipophiles il y a donc bioamplification de ces polluants à chaque échelon de la chaîne alimentaire[25].

I.2.5. Colorants de textile :

La teinture des textiles implique l'usage d'un certain nombre de produits chimiques et de produits auxiliaires différents pour favoriser le procédé de teinture. Le colorant est appliqué sur le support de manière uniforme pour obtenir une nuance homogène, avec un rendement et des solidités appropriées à son usage final. Certains additifs comme les dispersants ont été inclus dans la formulation des colorant. Étant donné que les produits auxiliaires, en général, ne restent pas sur le support après teinture, ils se retrouvent à leur tour dans les rejets.

Nous sommes intéressés dans ce travail, à l'étude de la dégradation du bleu de méthylène (BM). Le BM est un colorant cationique, et un dérivé de phénothiazine[26]. Il se présente sous forme de poudre vert foncé. Il peut exister sous formes hydratées : monohydraté, dihydraté, pentahydraté, et surtout le trihydraté [27]. Le BM est un modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Il se transforme par réduction en leuco méthylène incolore, à cause de la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène[28]. Sa préparation chimique est faite suivant le chemin réactionnel suivant .

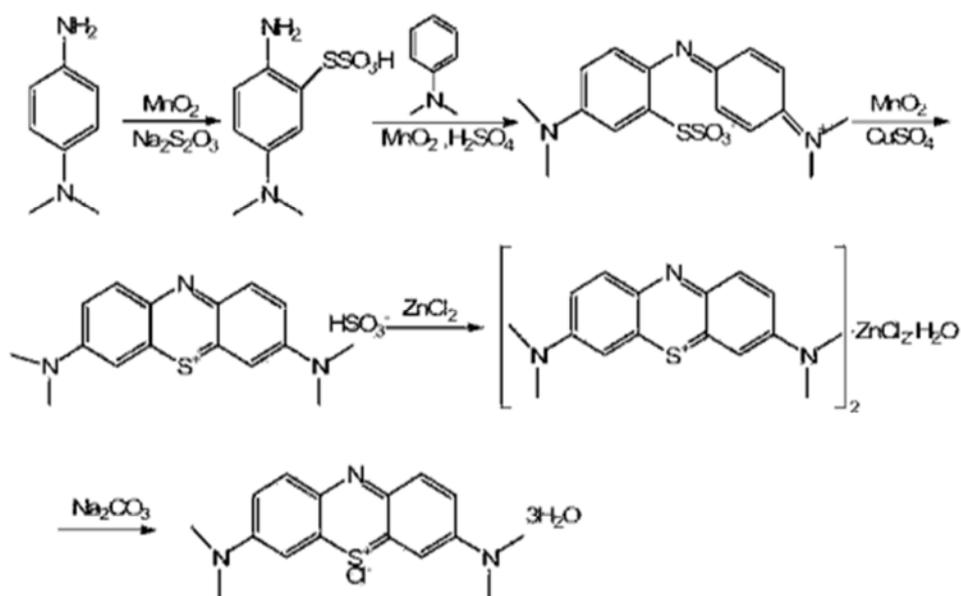


Figure I.2. Mécanisme de synthèse de BM [29, 30]

I.2.5.a. Usages de bleu de méthylène :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques ;

- Il accélère la réduction des méthémoglobines ;
- Un antiseptique, un antirhumatismal
- Coloration du coton, bois, soie et papier
- .Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses
- Un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique

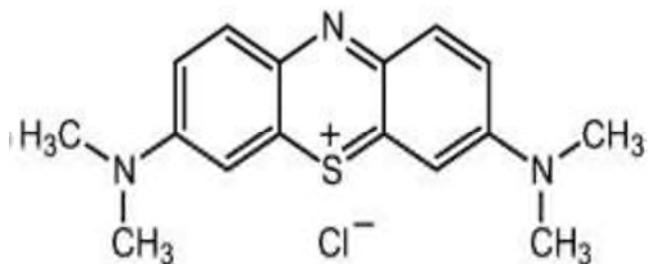


Figure I.3: Structure chimique de Bleu Méthylène MB[26]

I.2.5.b. Toxicité du bleu de méthylène :

Il peut provoquer des douleurs thoraciques et des difficultés respiratoires si la dose est élevée, cela entraînera de l'anxiété, des tremblements, de l'hypertension et même une décoloration de la peau. S'il dépasse 7 mg/kg peut provoquer des effets nocifs sur les organismes et l'eau. Une exposition aiguë à ce produit provoquera[31] :

- Contact externe : irritation cutanée et lésions oculaires permanentes.
- Inhalation : essoufflement ou difficulté à respirer et augmentation du rythme cardiaque.
- Ingestion : irritation gastro-intestinale, Nausée, transpiration abondante, confusion, violet et nécrose des tissus corporels.

I.3. Méthodes de traitement des eaux polluées :

La protection de l'environnement requiert la purification de l'eau en plus de la purification de l'air. L'industrie textile est l'une des industries qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Les eaux usées de cette industrie regorgent des polluants organiques et présentent des niveaux élevés de DCO (Demande Chimique en Oxygène). Ce qui, d'un point de vue toxicologique, pose un problème environnemental[32].

Dans ce type de déchets organiques, des colorants et certains dérivés de tensioactifs difficiles à dégrader (de plus en plus remplacés par d'autres produits plus biodégradables) sont utilisés pour décontaminer ce type d'eaux usées. Le traitement de ces eaux est difficile en raison de la nature réfractaire de ces polluants organiques. En effet, après traitement physique, chimique ou biologique, la matière organique n'est pas réduite totalement et elle doit répondre à des normes comme la demande chimique en oxygène (DCO) de plus en plus strictes. C'est pourquoi un traitement tertiaire s'impose. Les procédés d'oxydation avancée (AOP's), en l'occurrence, les procédés photochimiques dont fait partie la photocatalyse, ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux renfermant des polluants organiques et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques, ainsi qu'à la dégradation de diverses entités polluantes, telles que les tensio-actifs, accompagnant ces colorants dans les effluents textiles.[33-35].

I.4 Les Procédés de traitement des colorants :

Des procédés physiques, chimiques et biologiques ont été étudiés. Les procédés biologiques aérobies ont montré leur inefficacité à traiter les colorants azoïques qui représentent 50 % des colorants utilisés. Dans des conditions anaérobies, ces colorants azoïques peuvent être réduits en amines aromatiques, potentiellement cancérigènes[35, 36]. Les traitements physiques (coagulation-floculation, procédés membranaires, charbons actifs) peuvent être efficaces mais ne font que transférer une pollution sans l'éliminer[37]. L'oxydation par l'ozone ou le chlore sont efficaces, mais nécessitent des quantités d'oxydant trop importantes[38].

I.4.1. Méthodes physiques :

I.4.1.a. Adsorptions sur charbon actif :

Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (due de sa capacité d'adsorption importante), est capable d'adsorber la majorité des colorants.

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide[39].

I.4.1.b. Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse[40].

I.4.1.c. Coagulation/floculation :

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement[41].

I.4.2. Méthodes biologiques :

Ces Procédés sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter[21].

I.4.3. Méthodes chimiques :

Le traitement chimique des colorants a été effectué par différentes méthodes telles que les méthodes de complexométrie et de réduction, l'utilisation de résine à l'échange ionique, la méthode d'oxydation (O_2 , O_3 , H_2O_2).

Les méthodes d'oxydation chimiques sont appliquées à:

- Traitement des polluants organiques toxique à l'échelle de trace.
- Traitement des polluants avant d'appliquer d'autres procédés (exp: biologique) pour diminuer la charge polluante.
- Traitement d'eaux usées chargées par des polluants résistants à la biodégradation.

I.4.3.a. Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

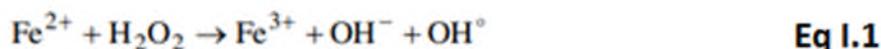
Il a été cité que l'oxydation chimique avec des oxydants classiques n'est pas assez efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

Ce procédé peut minéraliser la totalité d'un polluant organique en CO₂ et H₂O et des acides minéraux. Le cas où la charge de polluante et son débit sont importants, il faut associer d'autre méthode qui capables à réduire ou éliminer cette charge[42]. Ainsi que ce procédé permet à la libération des espèces radicalaires oxydants avec un potentiel oxydant très fort, comme les radicaux hydroxyles OH° qui sont à l'origine de minéraliser des polluants organiques en milieu aqueux. Ces radicaux hydroxyles sont très actifs et moins sélectifs. Ils réagissent avec tout polluants, avec des constantes de réaction comprises entre 10⁻⁶ et 10⁹ mols pour la plupart des composés organiques[42].

Différents procédés d'oxydation avancée :

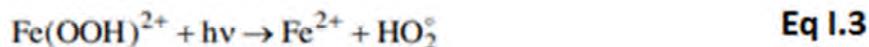
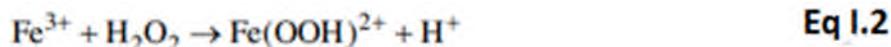
- Procédé d'ozonation : Ozonation (O₃) et Peroxonation (H₂O₂/O₃).
- Procédé photochimique homogène UV : Procédé Electro-Fenton.
- Photocatalyse hétérogène (TiO₂) : Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre[43].
- Procédé photo-Fenton :

Le processus Fenton est un processus très simple. Le principe est d'initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène à partir d'ions ferreux pour former des radicaux hydroxyde[7].



Ce processus est généralement couplé aux UV pour régénérer le catalyseur Fe²⁺ consommé pendant la réaction (équation 1.1). Le rayonnement ultraviolet peut régénérer Fe²⁺

à partir de Fe^{3+} , puis réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour générer des groupes hydroxyle supplémentaires[7].



Dans plusieurs travaux, ces procédés donnent des résultats encourageants pour la dégradation des pesticides sous rayonnement ultraviolet artificiel ou solaire. En effet, le traitement photo Fenton par rayonnement ultraviolet solaire peut dégrader 73% du pyriméthanil en un temps de réaction de 15 minutes. Navarro et al. ont également rapporté qu'après un temps de réaction court, 90% de la concentration initiale de pyrimidine nitrile ($500 \mu\text{g.L}^{-1}$) était dégradée après ce traitement avec une solution de Fenton au soleil[44].

I.4.4. la procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) :

Le réactif Fenton (H_2O_2 avec Fe^{2+}), joue un rôle très efficace pour l'oxydation pas mal des composés organiques tels que : les colorants, les hydrocarbures polycycliques, les pesticides et d'autres composés. La formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide.

Voici quelques-uns des procédés d'oxydation avancés les plus largement utilisés aujourd'hui dans le traitement de l'eau.

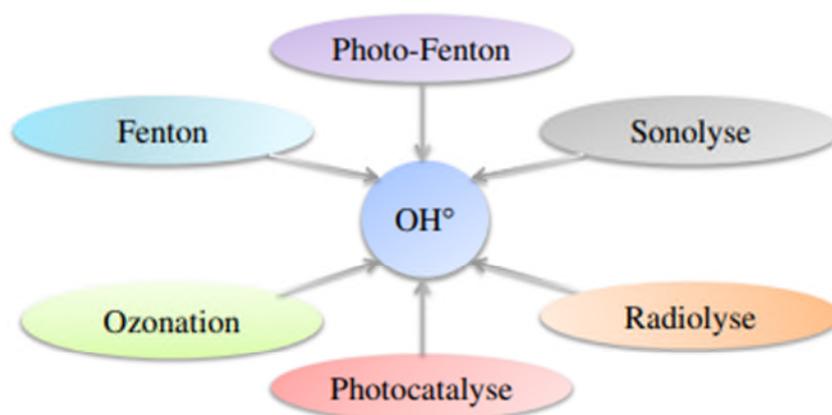


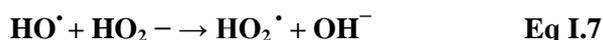
Figure I.4 : Différents procédés d'oxydations avancées [45]

I.4.5. Procédé de photolyse : UV/H₂O₂ :

Le processus de photolyse du peroxyde d'hydrogène induit une dissociation homogène des liaisons O-O des molécules H₂O₂ par simple irradiation ultraviolette à une longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm. Cette dissociation produit la formation de radicaux hydroxyles (OH°). Ceux-ci participent également à la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des réactions secondaires[46].ce processus à la pouvoir de se produire naturellement pour dégrader par le système activant l'oxydation des produits organique toxiques.

Les radicaux HO (UV/H₂O₂) produits par le système activent l'oxydation des composés organiques en soustrayant des atomes d'hydrogène ou en ajoutant des doubles liaisons. L'augmentation de la concentration initiale de H₂O₂ augmentera le processus d'oxydation au point où H₂O₂ commence à empêcher la photo-dégradation des composés organiques. À des concentrations plus élevées de H₂O₂, il agit comme un extractant de radicaux libres.

Dans le mécanisme de photolyse de H₂O₂, H₂O₂ devient de plus en plus important, et la formation de radicaux libres réactifs HO₂° l'est moins.



En raison du taux élevé de génération de radicaux HO°, l'ajout de H₂O₂ dans le processus UV/O₃ accélérera la dégradation des polluants.

I.4.6. La photo catalyse :

La photocatalyse est un processus complexe et fait l'objet de nombreuses études. La dégradation photocatalytique est le résultat d'une réaction catalytique, c'est-à-dire la réaction entre le gaz et le solide (ou le liquide et le solide) à travers des substances adsorbées. Quel que soit le catalyseur utilisé, il y a toujours plusieurs étapes:

- Le réactif diffuse à travers la couche limite vers la surface catalytique (transport externe).

- Diffusion dans les pores du catalyseur (transport interne).
- Adsorber les réactifs puis effectuer des réactions chimiques.
- Désorption des produits de réaction.

Le photocatalyseur a la caractéristique d'absorber une énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de bande interdite (énergie d'intervalle optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

I.4.7. Avantages et inconvénients de la photocatalytique :

Tableau I.2 Techniques d'oxydation leurs avantages et désavantages[47].

Technique	Avantages	Désavantages
Ozonation (O₃)	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	-Courte durée de vie. - Produit cher.
H₂O₂	-Coût très abordable	-Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.
UV	-Élimination des colorants ; sans production de boue	-Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.
O₃/UV	- Oxydant puissant, -Production relativement simple - Formation de H ₂ O ₂	- Traitement très onéreux, - Réactions limitées par le transfert de masse d'O ₃ , - Dégradation plus lente que les radicaux HO•,- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée,- Faible pénétration des UV dans les eaux troubles, - Sous produits d'oxydation inconnus, - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	- Oxydant puissant, - Décoloration rapide de la solution. -Minéralisation des colorants organiques.	- Nécessite apport constant en H ₂ O ₂ - Régénération du catalyseur limitée
H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV	- Source directe de radicaux hydroxyls. - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse = 1	- Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ ,- Nécessite ajout de réactif chimique. - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. - Coefficient d'absorption H ₂ O ₂ faible. - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus.
ElectroFenton	- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe ³⁺ , Fe ²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation	- Efficacité de courant diminue au cours du traitement, - Évolution de la réaction parasite de production de H ₂ pour des courants trop forts, - Précipitation de Fe (III) pour des pH trop élevés.

efficace des organiques aromatiques.

I.5. Les nanoparticules :

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, comprises entre 1 et 100 nm et constituées de dizaines à centaines de milliers d'atomes. En raison de leur petite taille, les gens accordent une grande attention aux nanoparticules de moins de 10 nm appelées points quantiques. les nanoparticules ont la même taille que les protéines et les virus (Figure I.5).[32]

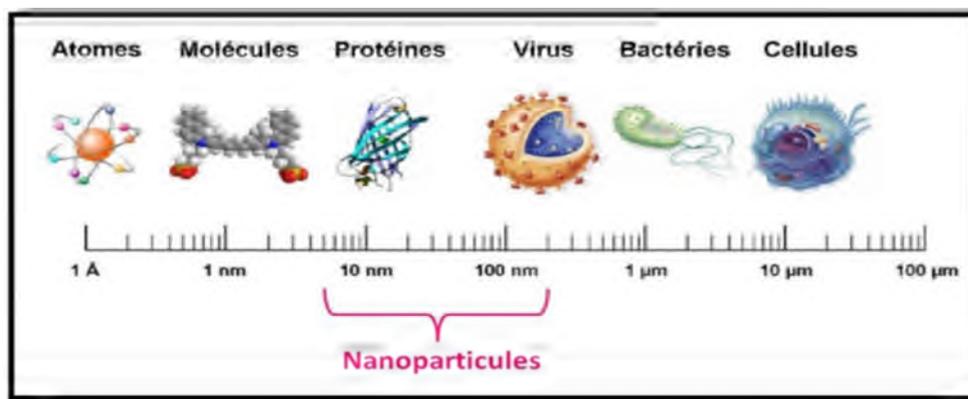


Figure I.5.la tailles des nanoparticules comparées à d'autres structures[48].

I.5.1. Propriétés des nanomatériaux :

les nanomatériaux présentent de nombreuses propriétés particulières, principalement les suivantes:

- Propriétés mécaniques :La nanostructure améliore la résistivité mécanique
- Propriétés électriques :La conductivité de la substance est modifiée à l'aide de NP ou de nanotubes
- Propriétés optiques :Grâce à ces dimensions, le NP peut améliorer la transparence de la substance: la taille de la nanoparticule et la longueur d'onde de la lumière visible
- Propriétés de transfert thermique :La présence de NP peut améliorer la conductivité thermique du matériau

- Propriétés de barrière : l'ajout d'argile aux nanocomposites à matrice polymère augmente l'épaisseur des barrières d'eau et de gaz
- Inflammabilité : L'introduction de paillettes d'argile à l'échelle nanométrique dans la matrice polymère peut retarder sa dégradation et permettre la formation d'une couche de surface carbonisée, qui ne se fissurera pas, mais formera des nanostructures de silicate multicouche, améliorant ainsi les propriétés de barrière et de résistance, et les isolants Et réduire l'émission de produits volatils en combustion
- Propriétés magnétiques : Les cristaux (nanomatériaux à 0 dimension) affecteront sérieusement le comportement magnétique des matériaux.

I.5.2. Propriétés catalytiques :

Il existe des nanomatériaux qui peuvent agir comme catalyseurs pour des réactions spécifiques, comme les nanoparticules d'or avec des réactions d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). (a été montrée par Haruta M., 1989 [49])

I.5.3. Quelques exemples d'applications des nanoparticules :

Tableau I.3. : Propriétés et application des nanoparticules

Nanoparticules	Nouvelles propriétés	Applications
TiO₂	Propriétés optiques anti-UV et transparent au visible, effet photocatalytique	Cellules solaires, crèmes solaires anti-UV, peinture anti-UV, traitement environnemental, traitement transparent de surface de bois, matériel autonettoyant, agent antimicrobien
Oxydes métalliques (Zn, Fe, Ce, Zr)	Surface importante, propriétés optiques	Céramiques, recouvrement anti-égratignures pour les lentilles, certains cosmétiques et écrans solaires.

I.5.4. Procédés de synthèse de nanomatériaux (nanoparticules) :

Deux méthodes différentes peuvent être utilisées pour synthétiser des nanoparticules. La première méthode est appelée ascendante et la seconde méthode est appelée descendante. L'approche ascendante du génie chimique se résume au tri des substances atome par atome ou molécule par molécule pour construire des nano-objets aux propriétés contrôlées, Ce processus est similaire à celui observé dans la nature : le monde de la vie est formé par l'auto-

assemblage de composés basiques. L'approche descendante de l'industrie de la microélectronique est totalement complémentaire et permet de fabriquer de petits objets pour intégrer le plus de composants sur une surface donnée. Parmi Les méthodes couramment utilisées incluent la micro-nano lithographie (optique, rayons X, électronique) ou la gravure de micro-nano par faisceau ionique.

I.5.5. Nanoparticules inorganiques :

I.5.5.a. Les métaux :

La plupart des métaux ont été ou peuvent être produits à l'échelle nanométrique. Parmi eux, les nanoparticules d'or, Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques.

I.5.5.b. Les oxydes métalliques :

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des crèmes solaires (TiO_2 , ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO_2).

I.5.5.c. Oxyde de fer :

L'oxyde de fer est très abondant dans notre environnement. Il se trouve dans la croûte (roches, minéraux), dans l'eau (érodée par l'eau, les rivières ...). Il sert comme une la photo-électrolyse de l'eau en présence de lumières visibles. Les nano-objets quicontiennent les particules d'oxyde de fer peuvent avoir différentes formes géométriques, peuvent être synthèses par des méthodes chimiques ou physiques. On peut obtenir des formes sphériques (30 à 100 nm) par la réaction de Fer (II) avec un oxydant en solution basique. Cependant, la concentration des ions cationiques et le pH de solution, deux paramètres jouent un rôle important dans la préparation des formes cristallines et de la morphologie des nanoparticules[48].

I.5.6. Méthode de synthèse des nanoparticules :

II.3.6.a. La coprécipitation :

La coprécipitation est une méthode de synthèse des matériaux qui basé sur l'effet d'obtenir en phase liquide un précipité (phase solide) en mélange deux solutions liquides. Cette méthode caractérisée par sa facilité de mise en œuvre et faible cout de fonctionnement[50].

I.5.6.b. Méthode Hydrothermale:

La synthèse hydrothermale consiste à cristalliser ou précipité des phase qui ne sont pas stables à certains conditions, par des réaction mise en jeu dans un équilibre liquide et vapeur à haute température à des pressions de vapeur élevées [51].

I.5.6.c. Méthode Sol – gel :

La méthode de synthèse des nanoparticules sol-gel est essentiellement de base de précurseur en phase liquide est transformée en précipité par réaction chimique à basse température. par exemple de l'acétylacétonate de fer ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) en tant que précurseur et l'oxyde de polyéthylène en tant que solvant dans la synthèse de magnétite Fe_3O_4 ...l'avantage de cette méthode nous a permet de contrôler la taille et la distribution des particules pour lesautres procédés[52].

✓ Les voies de synthèse Sol-gel :

- 1) Voie inorganique ou colloïdale : À partir du sel métallique (chlorure, nitrate) dans la solution aqueuse. Cet itinéraire est bon marché mais difficile à contrôler, c'est pourquoi il est encore rarement utilisé.
- 2) Voie métallo-organique ou polymérique : Obtenu à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet de contrôler assez facilement la taille des particules.

Chapitre II :

Partie Expérimentale

Introduction :

Parmi les procédés d'oxydation avancée (POA) ces procédés on cite le procédé d'oxydation Fenton déjà décrits dans la partie bibliographique. Le but de notre travail est la mise en œuvre d'un procédé Fenton en phase hétérogène pour la dégradation d'une molécule organique modèle « le Bleu de méthylène ».

Cette partie expérimentale est une description restreinte des différents produits, matériels, appareillages mis en place pour notre étude ainsi que la préparation de solution de bleu de méthylène, ses caractéristiques physico-chimiques et sa courbe d'étalonnage pour l'analyse spectrale en UV-visible. On décrit par la suite les différentes méthodes adoptées pour la réalisation de l'objectif de ce travail à savoir la synthèse des catalyseurs, à savoir les nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 , les nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO par la méthode **de coprécipitation** et les **nano-composite** de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ et de ZnO-TiO_2 par la méthode hydrothermale. On termine cette partie par donner les résultats de l'application de ces catalyseurs à la dégradation de bleu de méthylène (BM) et l'optimisation de cette dégradation de BM en faisant varier plusieurs paramètres : le pH, le temps de réaction, la concentration du BM, la concentration de H_2O_2 , la masse des catalyseurs.

II.1. Produits et Matériels :

Tout le matériel utilisé est préalablement rincé avec les solvants appropriés (eau distillée, acétone, éthanol)

II.1.1. Matériels :

La verrerie utilisée pour préparer ou conserver les échantillons est la suivante :

- Bêchers, mortier.
- Cristallisoirs, Verre de montre
- Fioles jaugées avec des volumes variables
- Pipettes avec des volumes variables
- Éprouvette graduée
- Erlenmeyers
- Ampoule à décompter
- Tubes de centrifugation, Tubes à essais (Petites tailles)

- Entonnoir en verre
- Cuves de spectrophotomètre

II.1.2. Appareillage :

On cite :

- Spectrophotomètre UV-Visible « JENWAY 7305 » : pour mesurer l'absorbance
- Etuve (KOTTERMANN 2712), thermomètre.
- Agitateur magnétique « Stuart stir/SB161/ », support réglable
- pH maitre « HANNA instruments » (PANPEHA).
- Balance électrique.
- DRX « Mini Flex 600 », (RigaKu).

Et d'autres moyens ont été utilisés comme : des micropipettes (50 μ l et 1000 μ l).

II.1.3. Produits chimiques :

Les différents produits chimiques avec leurs formules et leurs utilisations sont représentés dans le Tableau II-1.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Composés C	Formule	Utilisation
Chlorure de Fer(III)	FeCl ₃ .6H ₂ O	Préparation de Fe ₃ O ₄
Chlorure de Fer(II)	FeCl ₂ .4H ₂ O	Préparation de Fe ₃ O ₄
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Préparation de Fe ₃ O ₄
Hydroxyde de sodium	NaOH	-Préparation de Fe ₃ O ₄ -Ajustement de pH
Ethanol absolu	C ₂ H ₆ O	Préparation de Fe ₃ O ₄
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂ (30%)	Réactif de Fenton
Bleu Méthylène Hydraté	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S. H ₂ O	Molécule organique cible
Acide chlorhydrique	HCl	Ajustement de Ph
Sulfate de Fer(II)	FeSO ₄ .7H ₂ O	Préparation de Fe ₃ O ₄
Ammoniac	NH ₃ .H ₂ O	Préparation de Fe ₃ O ₄
Nitrate de zinc hexahydraté	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Préparation de ZnO
Dioxyde de titane	TiO ₂	Dopage de Fe ₃ O ₄ et ZnO

II.2. Le polluant organique étudié (Bleu de Méthylène) :

C'est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène, un composé organique synthétisé. La solution de BM est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans le tableau II.2.

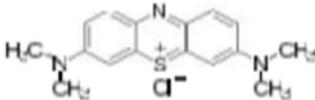
Nom commercial	Méthylène bleu
Famille	Colorant basique
Masse Molaire (g/mol)	319.85
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Appellation chimique	Chlorure 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
λ_{max} (nm)	664
T° fusion	Décomposition a 180°C
Solubilité	50 g/l (eau à 20°C) 10g/l (éthanol à 20°C)
Analyse	Spectrophotométrie UV-Vis
Structure moléculaire	

Tableau II.2 : Caractéristiques et structure chimique du (MB).

II.3. Préparation et étalonnage de BM :

A partir d'une solution mère de bleu de méthylène de concentration massique $C = 10$ mg/L, on prépare des solutions diluées dans 6 fioles jaugées de volume 100 ml avec des concentrations différentes de [1 ~ 10] mg/L.

Pour préparer 100 ml d'une solution mère de concentration 100mg/L, nous avons utilisé 10 mg de poudre de BM. Cette solution est agitée vigoureusement sur un agitateur magnétique (Figure.II.1) pour se rassurer de la dissolution complète des particules de BM. Une fois homogénéisée cette solution mère est conservée dans un flacon couvert de papier aluminium.

Pour préparer des solutions avec concentrations plus faible à partir de la solution mère, on se référant à la loi de dilution pour calculer le volume à prélever de cette dernière (Tableau

II.3). Pour l'étalonnage de BM, une série de solutions de différentes concentrations à été préparé : 1, 2, 4, 5, 7 et 10 mg.L⁻¹ (Figure II.2).

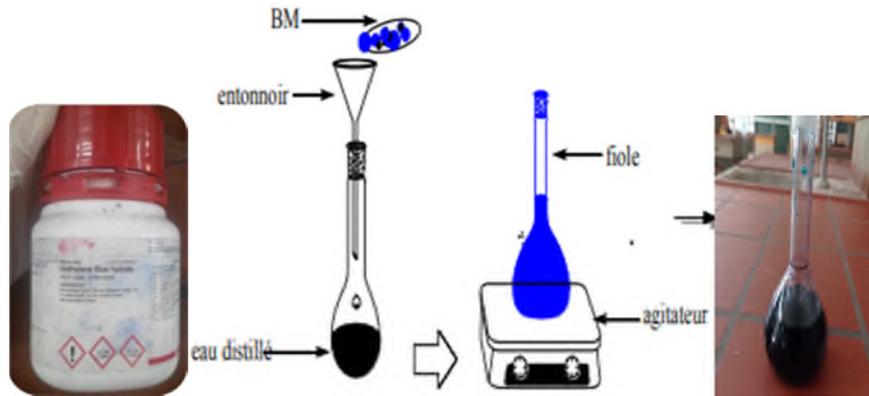


Figure.II.1. : Préparation de solution du BM



Figure.II.2: La série des solutions a différentes concentrations [1 ~ 10] mg.L⁻¹

Numéro de la solution	0	1	2	3	4	5
Volume de la solution mère prélevé (mL)	50	35	25	20	10	05
Volume d'eau ajoutée (mL)	0	15	25	30	40	45
Facteur de dilution F (sans unité)	1	1,428	2	2,5	5	10
Concentration massique C (mg/L)	10	7	5	4	2	1
Absorbance (Abs)	1,977	1,4	1,115	0,832	0,352	0,154

Tableau II.3: les valeurs d'étalonnages du BM.

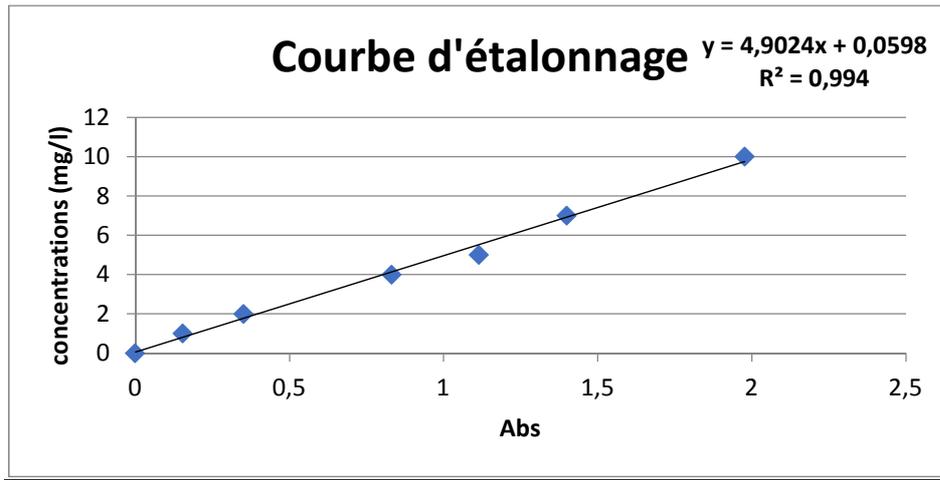


Figure II.3 : Courbe d'Etalonnage de BM

Comme indiqué sans la figure II.4, la courbe obtenue est une droite passant par l'origine. L'absorbance (Abs) est proportionnelle à la concentration C_i de colorants bleu de méthylène des solutions étalons.

II.3.1. Dilution :

Au cours d'une dilution, le volume de solvant augmente, la concentration de l'espèce dissoute diminue et la quantité de matière de l'espèce dissoute reste constante $n = n_0$.

On dilue une solution mère de concentration molaire C_0 de volume V_0 pour obtenir une solution fille de concentration molaire C de volume V . La relation entre C , V , C_0 et V_0 est :

$$C_0 \times V_0 = C \times V \quad \text{Eq II. 1}$$

II.3.2. Facteur de dilution :

On définit le **facteur de dilution F** (sans unité) (exemple $F=5$ solution diluée 5 fois) comme le quotient de C_0 par C . On en déduit que ;

$$F = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} \quad \text{Eq II. 2}$$

II.4. Préparation des différentes nanoparticules :

II.4.1. Préparation des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) :

Dans notre étude, la magnétite ou Fe_3O_4 est choisie parmi d'autres nanoparticules de fer comme un catalyser dans la réaction de dégradation de BM. La raison de ce choix réside du fait de leurs propriétés :

- ✓ non toxique ni pour l'homme ni pour l'environnement.

- ✓ Leurs nombreuses applications comme catalyseur, et en biomédecine ...
- ✓ Nano-adsorbant pour le génie de l'environnement, fluide magnétique [1].
- ✓ Leur disponibilité dans la nature (Figure.II.4).
- ✓ Simplicité de leurs méthodes de synthèse.
- ✓ Simplicité de séparation du mélange réactionnel.

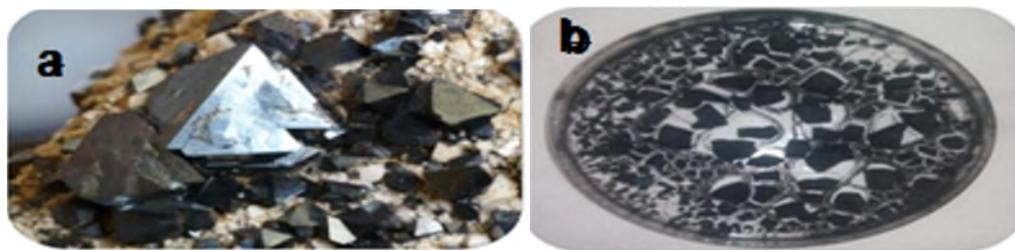


Figure.II.4 a)Magnétite dans la nature ; **b)** Magnétite synthétisée

- ✓ Quelques Propriétés physicochimiques de la Magnétite (Fe_3O_4)

Nom de composé	Magnétite
Famille	Frénétique
Formule brute	Fe_3O_4
Analyse	DRX
Classe chimique	Oxydes
Morphologie des cristaux	Octaédrique
Couleur	Noir de Fer, Noir brunâtre

Tableau II.4 : Propriétés physicochimique de Fe_3O_4 .

Au laboratoire nous avons utilisé la coprécipitation en phase aqueuse pour la préparation des nanoparticules de magnétite, selon le protocole décrit par Poedji Hariani et all , 2013.[53]

La préparation de e Fe_3O_4 est bien montrée en détail sur la (Figure II.5). Dans un premier temps, des solutions de volume (25ml) de chlorure de fer III ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de fer II ($\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$) à des concentrations de (1M) et (0,5M), respectivement, sont préparées, puis on ajoute un volume ($V=0,85 \text{ ml}$) de HCl de concentration $C= 12 \text{ M}$ à la solution préparée, puis on laisse sous agitation uniforme pendant 40min avec chauffage à $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Une fois le mélange est homogène on refroidit. On commence la précipitation goutte à goutte par 150ml d'une solution basique forte NaOH de $C=1,5\text{M}$.

Dès l'ajout des premières gouttes de la base, on remarque que la solution commence à noircir, c'est la formation de Fe_3O_4 . On sépare les nanoparticules de magnétite du reste du mélange. Le surnageant est décanté et les particules récupérées sont lavées deux fois par l'eau distillées et une fois à l'éthanol. En fin, la masse des particules récupérée est séchée dans l'étuve sous 30°C pendant 48 heures.

La poudre de Fe_3O_4 obtenue est conservée dans des flacons hermétiques pour qu'elle soit utilisée ultérieurement dans les essais de dégradation de BM.

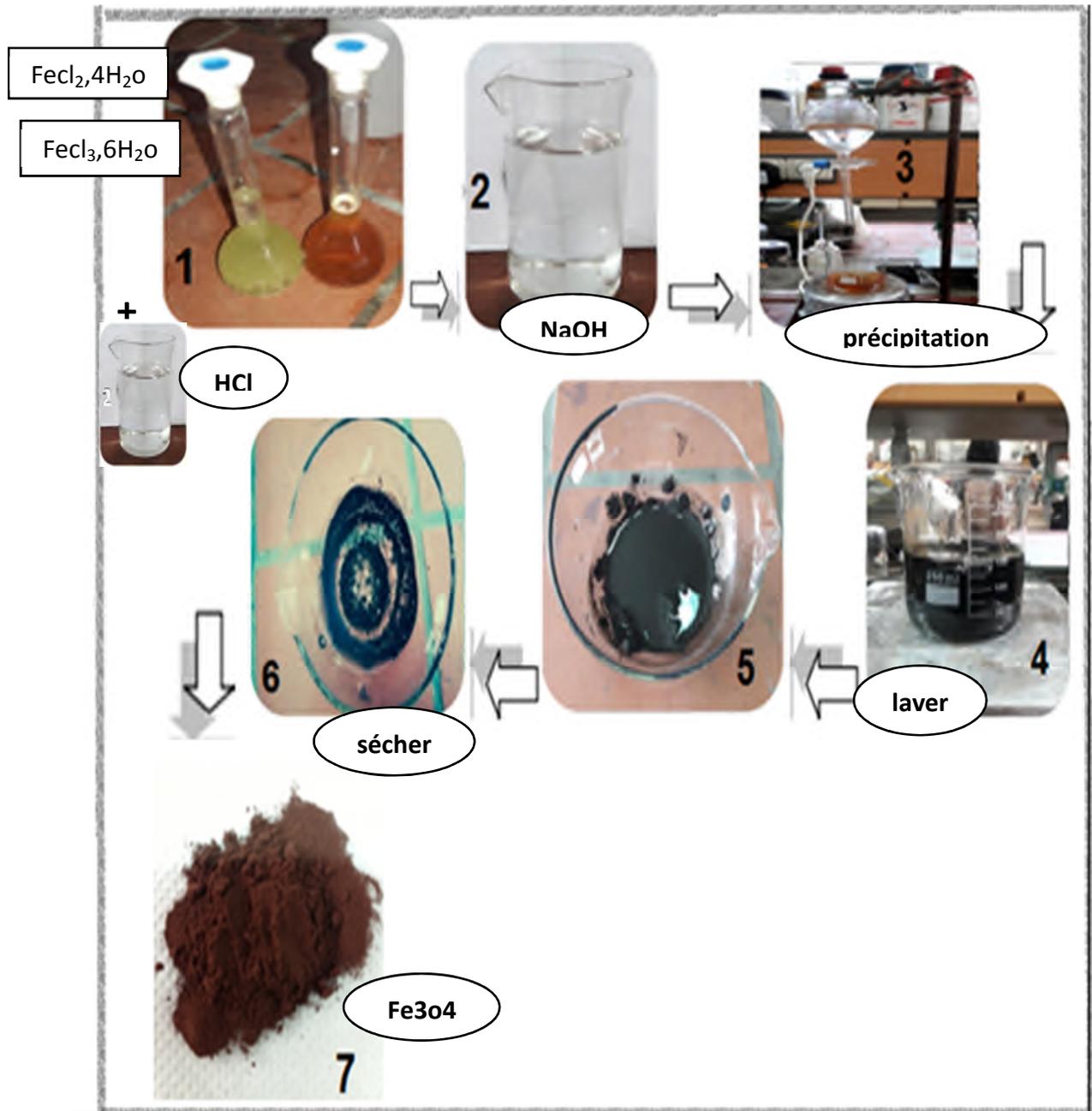


Figure.II.5. Préparation du catalyseur Fe_3O_4 nanoparticules :

II.4.2. Préparation des nanoparticules ZnO :

Des nanoparticules de ZnO à des fins de dopage ont été préparées par simple précipitation selon la méthode de Nejati et al en 2011 [54].

Initialement, une solution de NaOH 1 M a été préparée en dissolvant 40 g de NaOH dans 1 L d'eau distillée et puis chauffée à 80 ° C dans un agitateur magnétique à température contrôlée pendant 1 h jusqu'à la fin la dissolution.

De plus, une solution de 250 ml de 0,5 M de Zn (NO₃)₂.6H₂O a été ajouté à la solution de base, et le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation tandis que le mélange est maintenu à une température de 80 ° C pendant 2 h.

La solution en suspension formée à partir du mélange ci-dessus a été séparée pour obtenir des nanoparticules de ZnO. Les nanoparticules ainsi obtenues ont été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre, indiquant la disparition des traces de NaOH. Pour éliminer la teneur en humidité le ZnO obtenu a été séché à 90 ° C dans une étuve pendant 8 h.

La masse utilisée est calculée par l'expression suivante :

$$C = \frac{n}{v} = \frac{m}{MV} \quad eq\ II.3$$

II.4.3. Préparation de TiO₂-ZnO et TiO₂-Fe₃O₄ :

Le TiO₂, est un semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une bonne capacité d'absorption des photons[55]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement de notre colorant. On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes : le rutile, l'anatase et la brokrite et plus rarement la variété bronze (TiO₂-B).

La méthode hydro-thermique de préparation de TiO₂-ZnO consiste à mélanger des quantités égales soit 4g de ZnO Nps et 4g de TiO₂, et broyer ces deux composants jusqu'à l'obtention de fines particules. On rince deux fois à l'eau distillée, puis à l'éthanol. Le produit a été séché pendant une nuit à 90 C°. Il a ensuite été calciné à 450 C° pendant 6 heures.

On a utilisé Le même protocole pour la préparation de TiO₂-Fe₃O₄ .

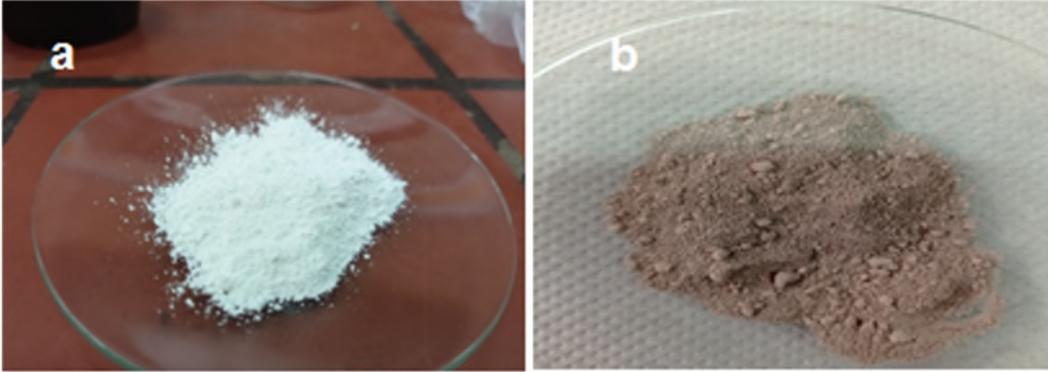


Figure II.6 : les deux nanoparticules (a)TiO₂-ZnO et (b) TiO₂-Fe₃O₄ .



Figure.II.7: les différentes nanoparticules synthèses dans cette étude.

II.5. Etude de dégradation de BM par procédé Fenton hétérogène dans un système Fe₃O₄-H₂O₂ :

Parmi les avantages majeurs de procéder Fenton, la facilité de sa mise en œuvre. Dans le but de sortir avec des conditions opératoires optimales qui donnent la meilleure dégradation de BM par les nanoparticules de Fe₃O₄ ou de TiO₂-Fe₃O₄, l'effet de plusieurs paramètres (pH, temps de réaction, concentration de H₂O₂, concentration de BM et de Fe₃O₄/TiO₂-Fe₃O₄) est évaluée, chaque paramètre est étudié en le variant séparément.

Tous les essais sont effectués de la même manière comme montré dans la (figure.II.9) le mélange réactionnel de 100 ml est composé de :

- Un volume de BM de concentration donnée.

- Une masse donnée de Fe_3O_4 ou de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.
- Un volume de H_2O_2 avec une concentration connue,
- Ajustement de pH (soit par le NaOH ou HCl)
- Une agitation uniforme pendant la durée de traitement.

La réaction est effectuée selon deux étapes successive :

Dans la première étape l'expérience se déroule sans chauffage et sans lumière pendant 1h avec un prélèvement tous les 20 mins, pour favoriser l'équilibre adsorption-désorption sur la surface de catalyseur avant le traitement de BM.

Dans la deuxième étape on fait lancer la réaction de Fenton en présence des nanoparticules avec chauffage de 30°C et de lumière pendant 150 min, tout même des prélèvement effectué à 5 , 10 , 15 puis chaque 20 min jusqu' a 150 min.

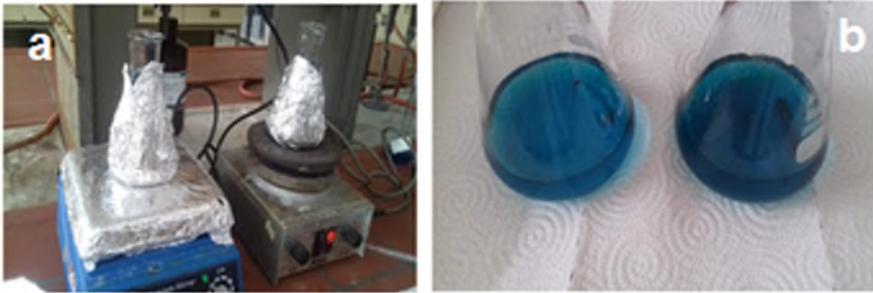


Figure.II.9. (a) La réaction sans chauffage et lumière, (b) avec le chauffage et lumière, après 1H.

L'efficacité de traitement est évaluée par le calcul de rendement de dégradation selon la relation suivante :

$$TD = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad eq \ II.4$$

TD : Taux de dégradation (élimination) de Bleu Méthylène

C_0 : la concentration initiale de BM

C_f : la concentration finale (obtenue après le traitement) de BM

II.5.1. L'effet de pH :

Le pH du milieu est le paramètre le plus importante dans cette étude et dans le système Fenton. On a fait varier le pH du milieu afin de déterminer le pH optimal pour améliorer l'efficacité de ce procédé.

Une gamme de pH de 2 à 8 est étudiée pour cela des solutions tampon de différents pH sont préparées (voir annexe1). Les tests sont réalisés selon le mode opératoire suivant: 20ml de BM de 40 mg.L^{-1} à différents pH sont préparés. La masse de catalyseur $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ et Fe_3O_4 est fixée à 20mg et 10mg de H_2O_2 de 0,5M. Le temps total de réaction est fixé initialement à 3 heures jusqu'à 4 heures.

II.5.2. Effet de concentration initiale de BM :

Afin d'étudier l'effet de la charge initiale de polluant (BM) sur ce procédé, des solutions de différentes concentrations de BM sont préparées allant de 20 jusqu'à 80 mg.L^{-1} . Ces dernières sont préparées par une solution tampon qui présente le pH optimal de l'étude.

L'étude est réalisée dans les conditions suivantes :

10mg, 20mg de catalyseur Fe_3O_4 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ respectivement.

0,5 M de H_2O_2 à l'intérieur de mélange comme les essais précédents.

La durée totale de la réaction est fixée au temps optimal trouvé dans l'étude cinétique.

II.5.3. Effets de la concentration de H_2O_2 :

A partir d'une solution mère de H_2O_2 de 30%, des dilutions appropriées ont été calculées pour préparer des différentes concentrations (0,1 ; 0,5 ; 1) M

Cette fois-ci, la concentration de BM est fixée à la concentration optimale trouvée précédemment soit 40mg/l et la charge de catalyseur est toujours 10mg, 20mg.

II.5.4. Effet de la masse de catalyseur (Fe_3O_4) :

Une fois les concentrations de BM et H_2O_2 sont optimisées, on s'oriente vers le dernier paramètre, la magnétite. Cette expérience est réalisée de la même façon que les autres, sauf qu'on a varié la masse de catalyseur. La gamme des masses étudiée est 10,20, 30, 40, 60, et 80 mg.

II.6. Dégradation de BM avec d'autres nanoparticules :

Après optimisation de tous paramètres opératoires pour la dégradation de BM dans un système $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ et $\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$, l'étude est orientée vers d'autres nanoparticules.

Les paramètres sont Ainsi fixés de la manière suivante :

- La concentration de BM est 40mg/l
- La concentration de H_2O_2 est 0,5 M
- La masse de Fe_3O_4 et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ est 10 mg, 20 mg.
- Le paramètre pH est de 3 à 3,5.

II.7. Les méthodes d'analyses :

II.7.1. Analyse des matériaux synthèses par la diffraction des rayons X (DRX) :



Figure. II.10. Appareil de DRX

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure des cristaux des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation des grains cristallins. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$2d(hkl) \sin \theta = n\lambda \quad \text{eq II. 5}$$

$d(hkl)$: Distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : Angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X

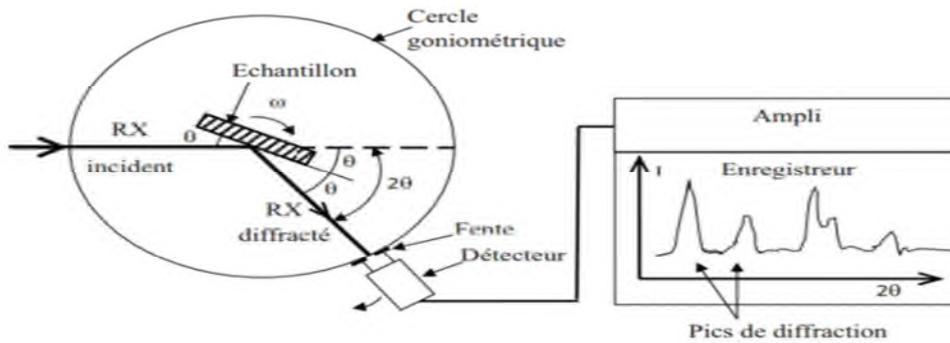


Figure.II.11 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

II.7.2. Spectrophotométrie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

L'analyse des différentes solutions de BM est réalisée par spectrophotomètre UV visible « JENWAY 7305 » (Figure.4.1.)



Figure.II.12. Spectrophotomètre UV-visible utilisé dans ce travail

L'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée dans une solution est donnée en fonction de la concentration de celle-ci par la loi de Beer-Lambert qui énonce.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad \text{eq II.6}$$

Tel que :

I_0 : intensité initiale de la lumière traverse

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance Ou $A = \epsilon.l.C$.

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

l : largeur de la cuvette (1cm)

C = concentration (mg.L^{-1})

Chapitre IV :

Résultats et Discussion

III.1. Analyse de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ par DRX :

La structure cristalline des nanomatériaux synthésés par la technique de diffraction des rayons X (DRX), l'acquisition des spectres est effectuée pour des angles de 2 théta (2θ) compris entre 10 et 80° . Les résultats des spectres obtenues sont présentés si dissous (la figure III.1 et III.2), le traitement de ces spectres s'effectue par le logiciel match! Version 3.11.0.180, et à l'aide du logiciel X'Pert High Score nous avons déterminé la taille des nanomatériaux synthésés (Equation de Scherrer).

I(A)

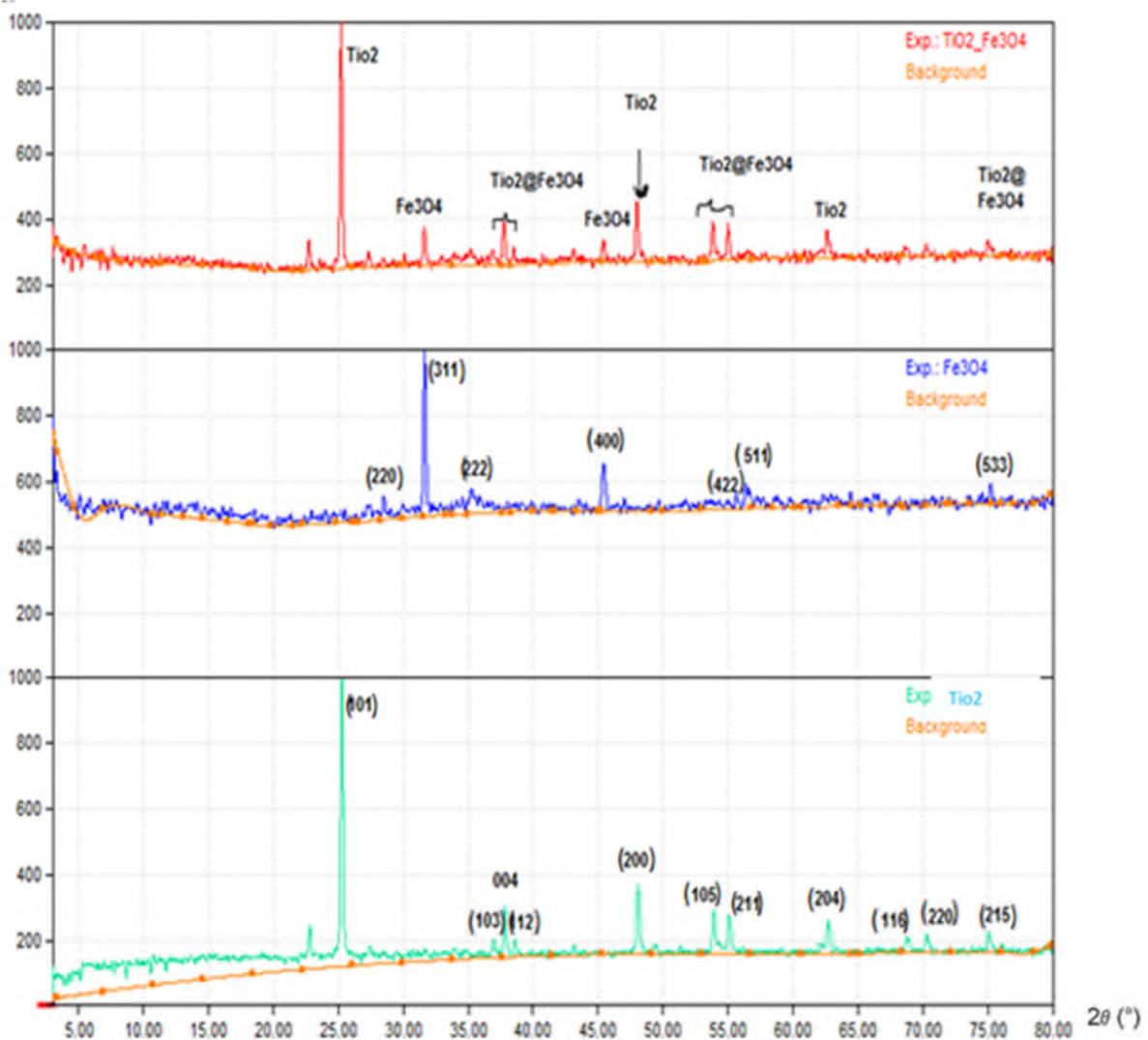


Figure.III.I. Spectre DRX des nanoparticules $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 et TiO_2 .

D'après le spectre obtenu pour le Fe_3O_4 , on peut déduire que les pics majeurs de diffraction (2θ) de Fe_3O_4 à ; 32 ; 35,5 ; 45,1 ; 53,4 ; 57,0 ; 62,33 ; 75,0 °C sont en accord avec les données standard de diffraction de la structure spinelle inverse cubique de Fe_3O_4 ce qui montre que la synthèse de Fe_3O_4 est bien réussie. Aussi bien le DRX de Fe_3O_4 démontrant que l'oxyde présent est principalement de la magnétite, comme indique dans la figure III.1. La taille moyenne des nanoparticules de Fe_3O_4 calculé selon l'équation de Scherrer est de 38,05 nm.

Le résultat des diffractions DRX pour les particules $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ a montré qu'il contient les différents pics caractéristiques des deux nanoparticules de TiO_2 et Fe_3O_4 , en plus d'une série de pics caractéristiques $2\theta = (35,5^\circ ; 55^\circ ; 75,0^\circ)$ montre la présence de nanoparticule de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, avec une taille de 50,05 nm.

L'analyse DRX de l'échantillon de TiO_2 montre la présence des diffractions : (101) à $2\theta = 25,313^\circ$, (004) ; (103) ; (112) ; (200) ; (105) ; (211) ; (204) ; (116) ; (220) ; (215) , qui indique que le TiO_2 est en phase anatase avec une taille de 44,4 nm en accord avec la littérature des données JCPDS (n° PDF :21-1272).

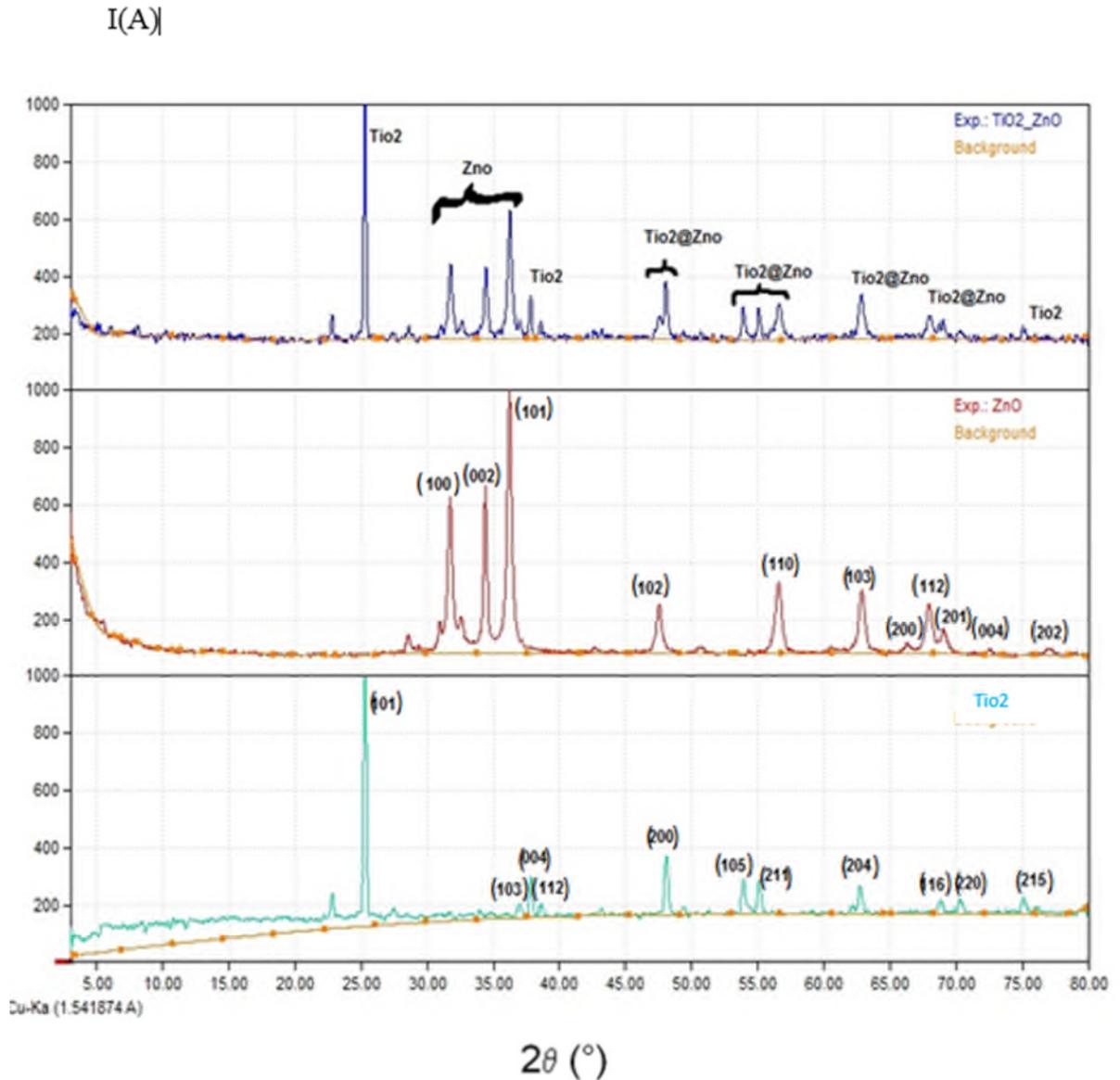


Figure.III.2. Spectre DRX des nanoparticules TiO₂-ZnO, ZnO et TiO₂.

Le spectre obtenu par le DRX pour les nanoparticules de ZnO montre la présence des pics intenses à $2\theta = 32,33^\circ, 35,15^\circ, 36,93^\circ, 48,49^\circ, 57,66^\circ, 64,23^\circ, 67,67^\circ, 69,35^\circ, 70,46^\circ$ et $74,29^\circ$ avec des plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), respectivement, qui nous indique la structure cristalline est hexagonale du type würtzite (fiche ASTM N° 36-1451). Ces résultats obtenus confirmer la synthèse de nanoparticule ZnO avec une taille cristalline de 34,98 nm. Aucun autre pic supplémentaire n'a été détecté dans le spectre de ZnO, ce qui prouve que le ZnO obtenu est d'une très grande pureté.

Le diffractogramme obtenus pour les nano-composite de TiO₂-ZnO présentent une série de pics de diffraction bien définis à $2\theta = 22,82^\circ, 25,32^\circ, 31,78^\circ, 31,78^\circ, 34,44^\circ, 36,26^\circ; 37, 37^\circ, 48,01^\circ; 53,9^\circ, 55,06^\circ, 56,65^\circ, 62,79^\circ$ et $68,9^\circ$, ce qui confirme clairement la présence en

phase des particules TiO₂ et des particules ZnO. Ces pics indiquent la formation de la phase cristallisée de TiO₂-ZnO avec une taille de 41,88 nm.

III.2. Etude la dégradation de Blue Méthylène avec Fe₃O₄, TiO₂-Fe₃O₄ Nanoparticules (procédé Fenton) :

Le procédé de Fenton est massivement employé dans le traitement de l'eau pollué par polluants organiques, mais l'efficacité de ce procédé (Fenton) dépend généralement de nombreux paramètres. Tel que le pH, concentration de H₂O₂, concentration de BM et la quantité massique de catalyseur de Fe₃O₄ et TiO₂-Fe₃O₄

Dans le but d'avoir les meilleures conditions pour la dégradation de BM, Nous avons fait varier les paramètres cités ci-dessus comme suit :

- le pH dans un intervalle entre 2 et 8
- la concentration initiale de BM entre 10 mg/l et 40 mg/l,
- la concentration de H₂O₂ 0.1, 0.5 et 1 M, et
- la masse de Nps de Fe₃O₄ entre 10 mg et 100 mg.

III.2.1 Effet du pH du milieu :

▪ Le pH joue un rôle major dans la dégradation des polluants organiques, pour suivre l'influence du pH sur la dégradation de BM, on a utilisé la spectrophotométrie UV-visible à différents pH = (2, 3, 4 et 8) pour une concentration de BM égale à 40 mg/l, les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.3.

▪ La variation de rendement de dégradation en fonction du pH montre qu'une faible dégradation de (5 à 10%) est constatée dans le milieu basique soit un pH= 8 pour le **TiO₂-Fe₃O₄**, mais pour **Fe₃O₄** on remarque aucune dégradation. Contrairement au milieu acide ou le rendement est relativement élevé avec la nanoparticule **Fe₃O₄** à 40% et 50% pour un pH=2 et pH=4, respectivement, et une meilleure dégradation de molécules BM à pH=3 soit 85%. Pour les nanoparticules **TiO₂-Fe₃O₄** au milieu acide ou le rendement est de 25% pour pH =2, et une meilleure dégradation de molécules BM à pH =4 et pH=3 avec une dégradation maximale de 70% et 80%, respectivement.

▪ La raison qui peut expliquer la faible dégradation en milieu basique, le BM prend une forme ionique qui accroît sa solubilité, donc ralentit sa dégradation[56]. Par contre et en milieu acide ou neutre la formation d'un complexe de catalyseur BM qui facilite la réaction avec la surface proton de l'oxyde de fer et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ contrairement aux milieux alcalins où la combinaison d'OH avec Fe^{2+} et Fe^{3+} peut empêcher BM adhère à la surface du catalyseur[57].

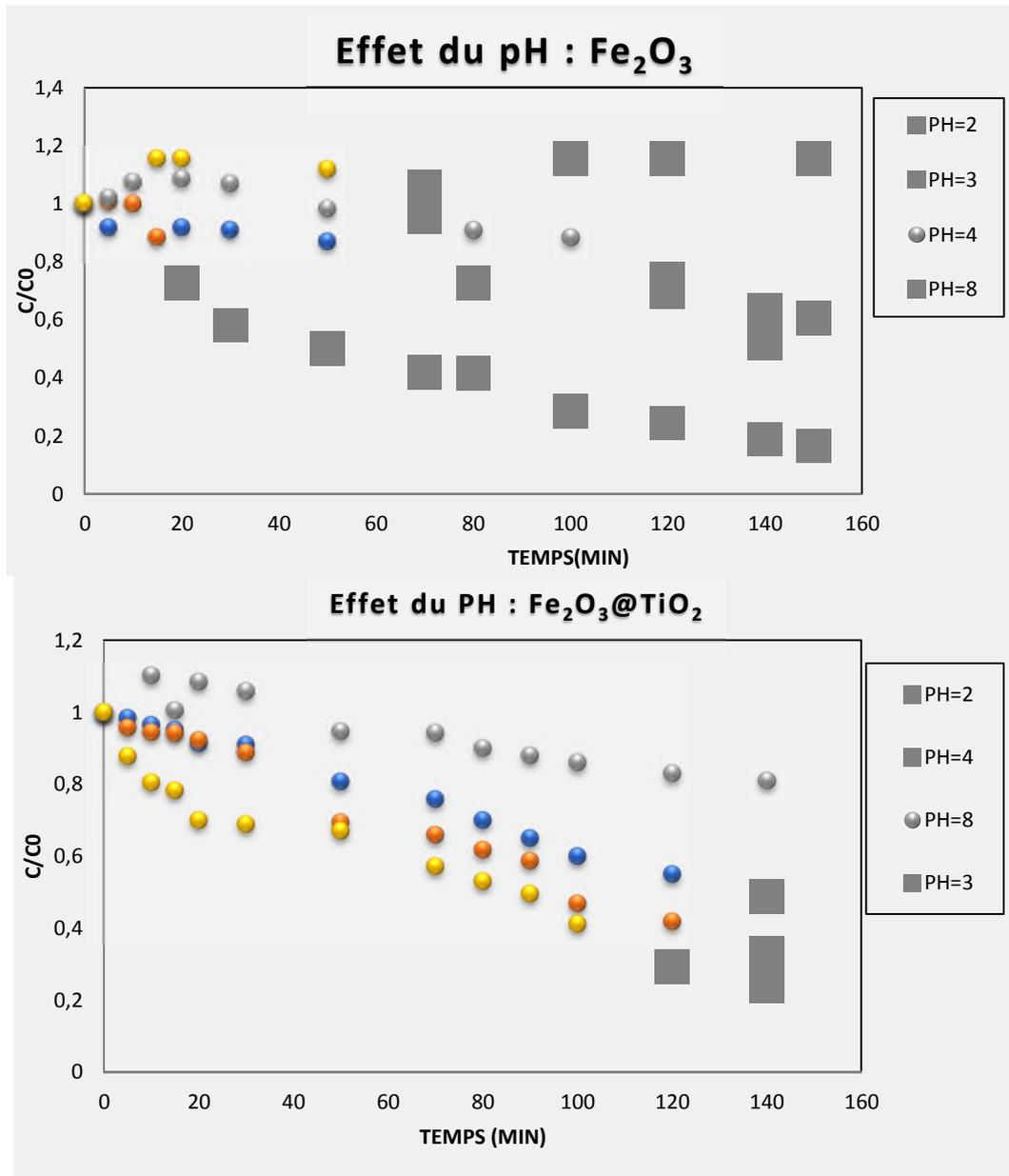
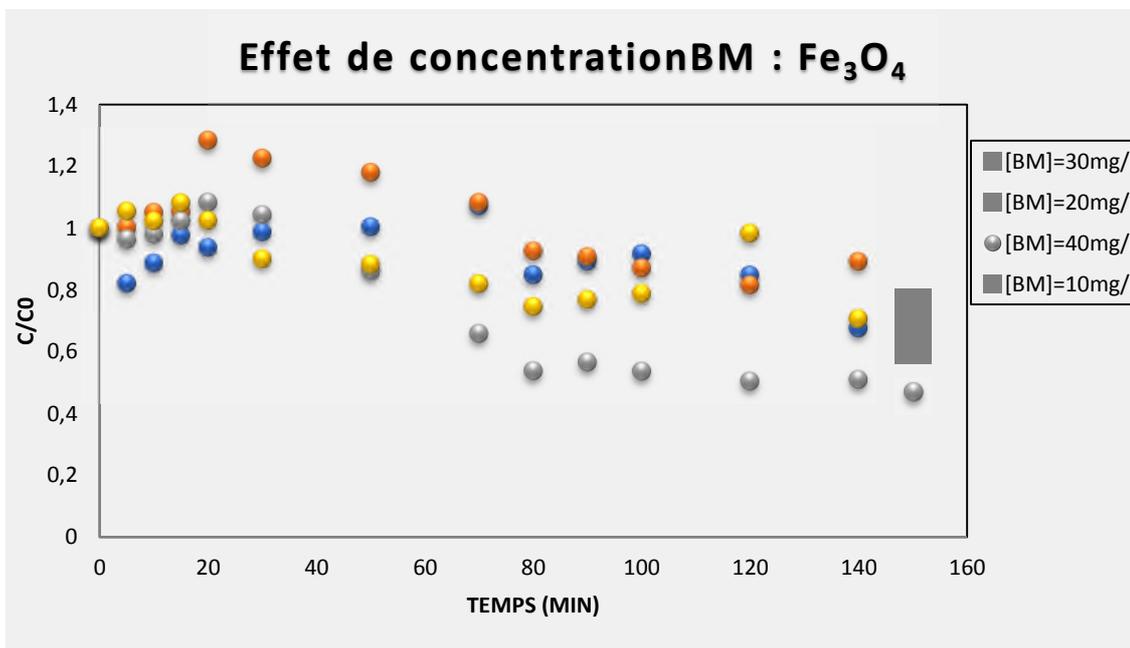


Figure.III.3 : Effet du pH sur la dégradation de BM (40mg.L^{-1} de BM, $0,5\text{M}$ de H_2O_2 , 10 mg de Fe_3O_4 et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $t=1$ heures, T ambiante, sans lumière $t=2\text{h } 30\text{min}$ avec chauffage de 30°C et lumière.)

III.2.2 Effet de la concentration initiale de BM :

L'effet de la variation de la concentration initiale du polluant est étudié puisque c'est un paramètre très important dans le processus de traitement des eaux industriel. Pour examiner



l'effet de concentration du polluant BM sur l'efficacité de procédé, nous avons testé quatre points de concentration (10, 20, 30 et 40 mg/l) toute en gardant les autres paramètres fixes, (pH=3, t=60min sans chauffage et lumière, t=150min avec chauffage et lumière), dans la Figure III.4.

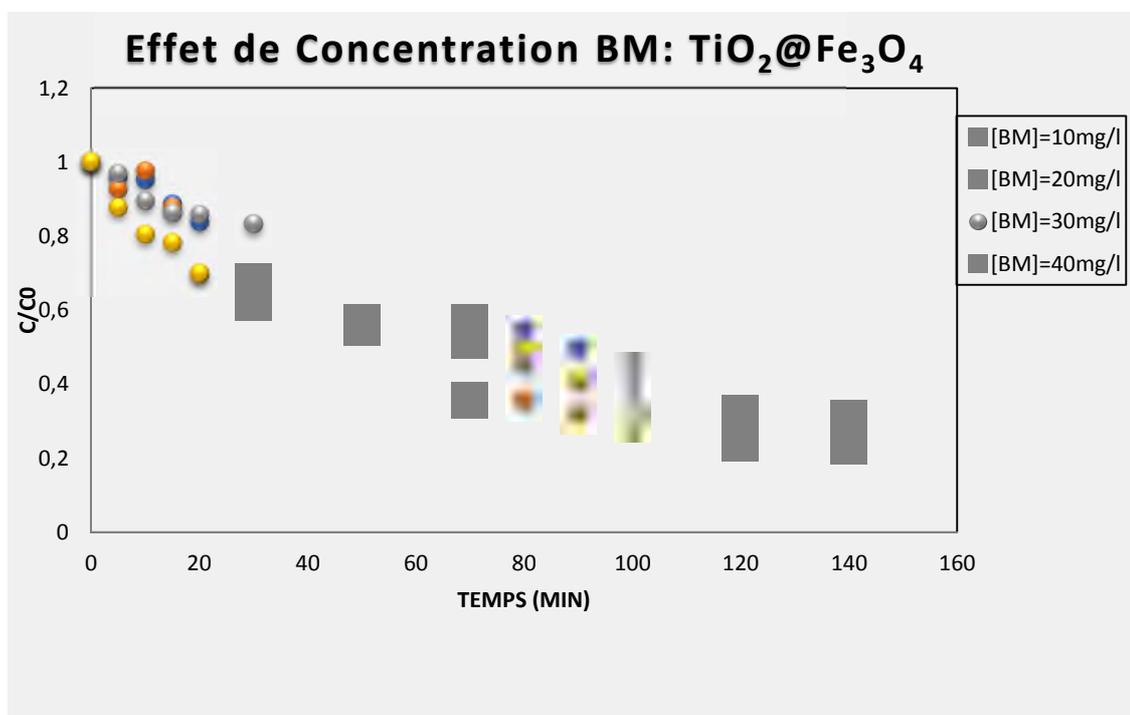


Figure.III.4 : Effet de la concentration du bleu de méthylène sur la dégradation du BM (0,5M de H₂O₂, 10 mg de Fe₃O₄ et TiO₂-Fe₃O₄, pH=3, t=150 min avec chauffage et lumière)

Le radical hydroxyle est l'élément principal responsable de la décoloration du colorant, sa concentration reste constante alors que celle du colorant augmente. L'augmentation de la concentration de colorant augmente le nombre des molécules à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyles.

Nous avons constaté une dégradation pour toutes les concentrations de BM avec des décroissances des courbes, avec une bonne dégradation et une décoloration remarquable pour une concentration de 40 mg/l, de rendement à 60%, 40% pour les nanoparticules Fe_3O_4 et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, respectivement. Avec les autres celle de 10 mg/l et de 30 mg/l à une dégradation ente 35% et 40%, et pour 20 mg/l une faible dégradation de 20%.

Pour des concentrations en $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, de 20 mg/l, 30 mg/l et de 40 mg/l, une décoloration remarquable de rendement à 70%, 75% et 78 % à été constaté. Vue que les valeurs de dégradations sont presque les mêmes nous avons fixé une de ces concentrations comme un paramètre optimale $[\text{BM}]=40\text{mg/l}$.

Pour améliorer le rendement du procédé de dégradation de BM à cette concentration (40 mg/l) on fait varié la concentration de H_2O_2 .

III.2.3 Effet de la concentration de H_2O_2 :

La concentration de peroxyde d'hydrogène est un paramètre très important dans la réaction Fenton pour la dégradation des micropolluants. Nous avons effectué la dégradation du bleu méthylène avec trois concentrations différentes en $[\text{H}_2\text{O}_2]$ soient 0.1, 0.5 et 1 M, toute en fixant les autres paramètres. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **figure III.5**.

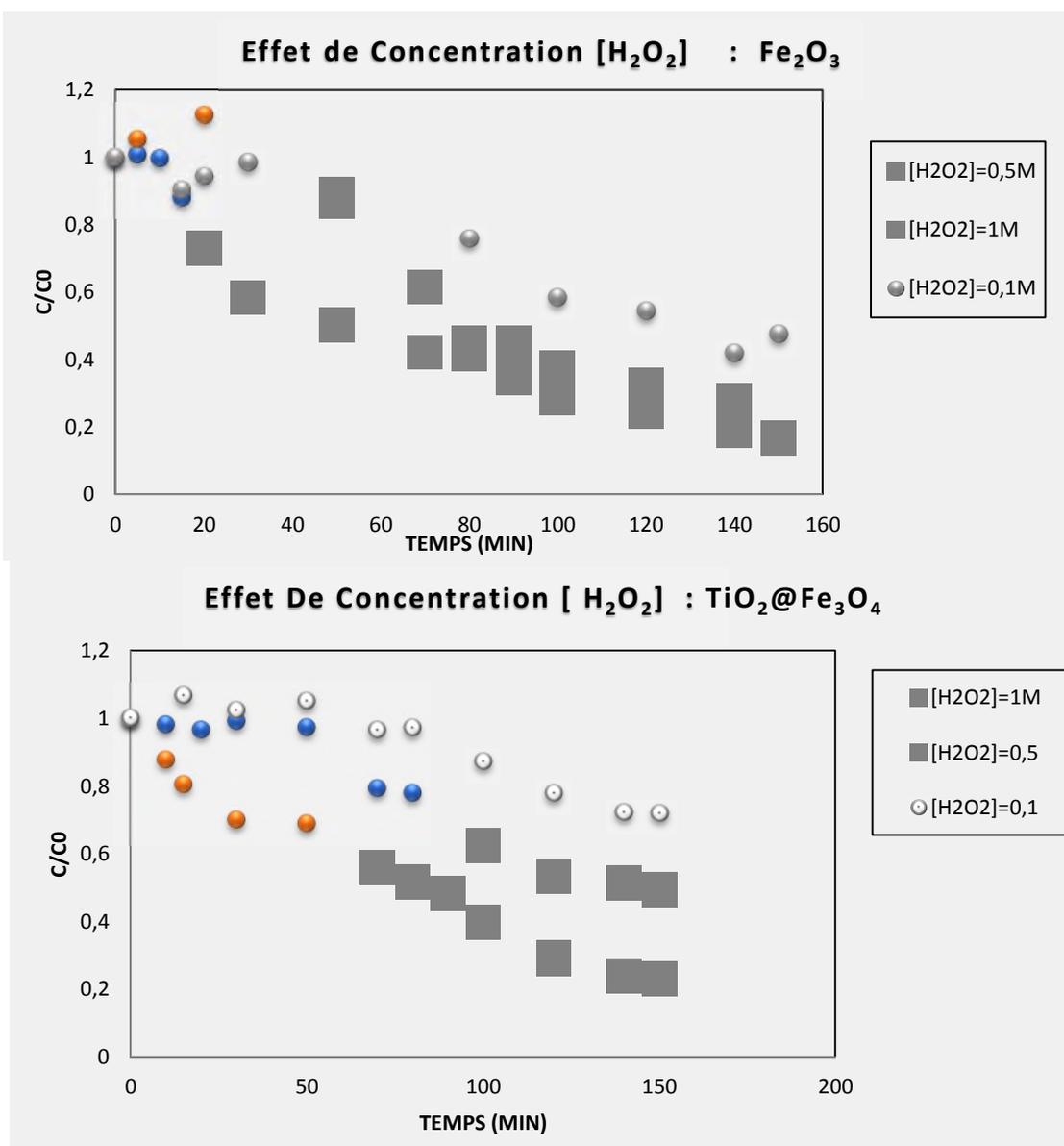


Figure.III.5. : Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation du BM par le procédé Fenton ([BM] 0 =40mg.L⁻¹, 10 mg de Fe₃O₄, pH= 3, t=60 min sans chauffage et lumière, t=150min avec chauffage et lumière)

Les résultats obtenus montrent que la meilleure dégradation du BM est de 80% et 83 % avec la concentration de 0.5 M de [H₂O₂] pour **TiO₂-Fe₃O₄** et **Fe₃O₄**, respectivement. Nous avons pu constater aussi que la dégradation est beaucoup mieux avec les deux concentrations de [H₂O₂] : 0.5 et 1 M, dans cette dernière elle atteint 75% et 50% avec les nanoparticules **Fe₃O₄** et **TiO₂-Fe₃O₄**, respectivement. Pour 0,1M On remarque une dégradation de 30% et 60% pour **TiO₂-Fe₃O₄** et **Fe₃O₄**. On peut expliquer ça par le fait l'augmentation de la

concentration du H_2O_2 permet une production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles (OH°) et par la suite une oxydation massive du Bleu de méthylène.

III.2.4 Effet de la masse de catalyseur :

Le dernier paramètre étudié est l'effet de la quantité des nanoparticules de magnétite dans le traitement du bleu de méthylène en solution aqueuse par la méthode Fenton. Nous avons fait l'expérience de dégradation de BM en variant la masse de Fe_3O_4 , de 10 mg à 80 mg. La **figure III.6** représente l'allure de la dégradation de BM pour chaque quantité de catalyseur. Nous constatons que la quantité de nanoparticules de Fe_3O_4 nécessaires à la dégradation de BM est au moins égale à 10 mg.

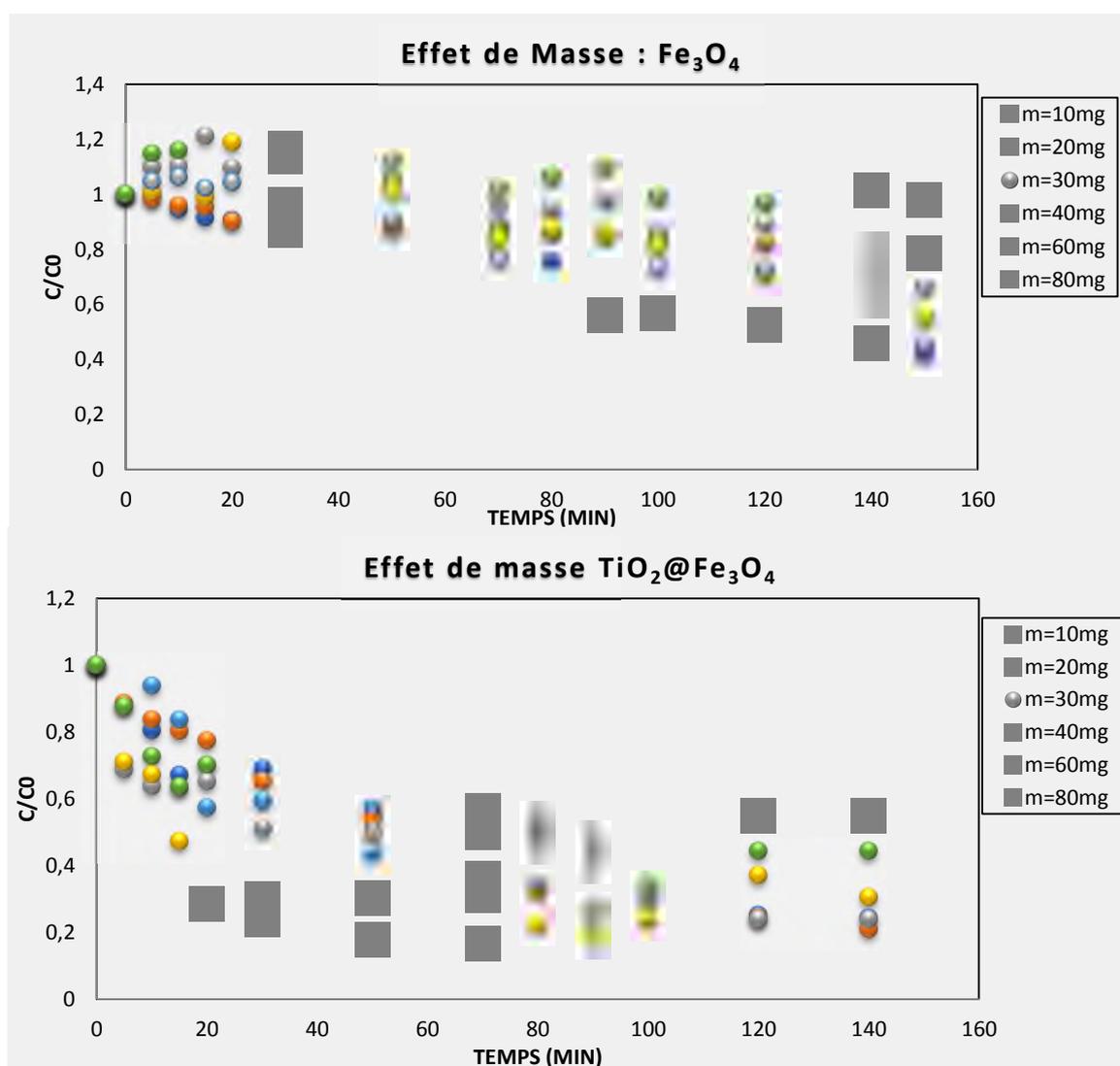


Figure.III.6. : Effet de catalyseur sur la dégradation du BM par le procédé Fenton

($[BM]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,5 \text{ M}$ pH= (3-3,5), $t = 60$ min sans chauffage et lumière, $t = 150$ min avec chauffage et lumière)

A partir de ces résultats obtenus on peut conclure que la valeur optimale de masse est de 20mg pour le $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. C'est le seul résultat déférent par rapport au résultat obtenu avec les nanoparticules de Fe_3O_4 seul.

Ce phénomène indique que la quantité de catalyseur est importante à la décomposition de H_2O_2 pour libérer les HO^\bullet agent actif, qui peut améliorer les performances de système d'oxydation (Fenton), comme illustré dans la figure ci-dessous :

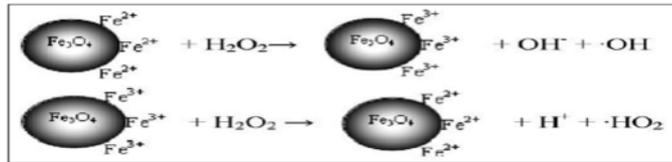


Figure.III.7. : La décomposition de H_2O_2 sur la surface de Fe_3O_4 [4]

Les résultats obtenus nous ont permet de déterminer les conditions optimales de dégradation pour une quantité de 40 mg de polluant organique, le bleu de méthylène :

- Milieu acide de $\text{pH}=3$
- Une masse minimale de 10 mg et 20 mg de nanoparticule Fe_3O_4 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ respectivement.
- Une concentration de 0.5 M en H_2O_2
- Une durée totale de traitement de 210 min.

Les déférentes valeurs optimales des paramètres sont résumées dans le tableau suivant (**Tableau III.1**):

Tableau. III.1. : les paramètres optimaux Fe_3O_4 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Paramètre	Fe_3O_4	$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$
pH	3	3
[BM] mg.L^{-1}	40	40
[H_2O_2] M	0,5	0,5
La masse (mg)	10	20
Temps (mn)	210	210

III.3. Comparaison entre les quatre Nanoparticules dans la dégradation de BM :

Les résultats de dégradation de BM par les différentes nanoparticules après qu'on a fixé les valeurs optimales des autres paramètres montrent une dégradation de presque de 80% avec les nanoparticules Fe_3O_4 et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, par contre avec les restes de nanoparticule ZnO et TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ elle est d'environ de 20%.

Ce qui nous montre qu'avec l'utilisation des nanoparticules en procédé Fenton donnent une très bonne dégradation des polluants organiques par rapport au d'autre nanoparticule en d'autre procédé d'oxydation.

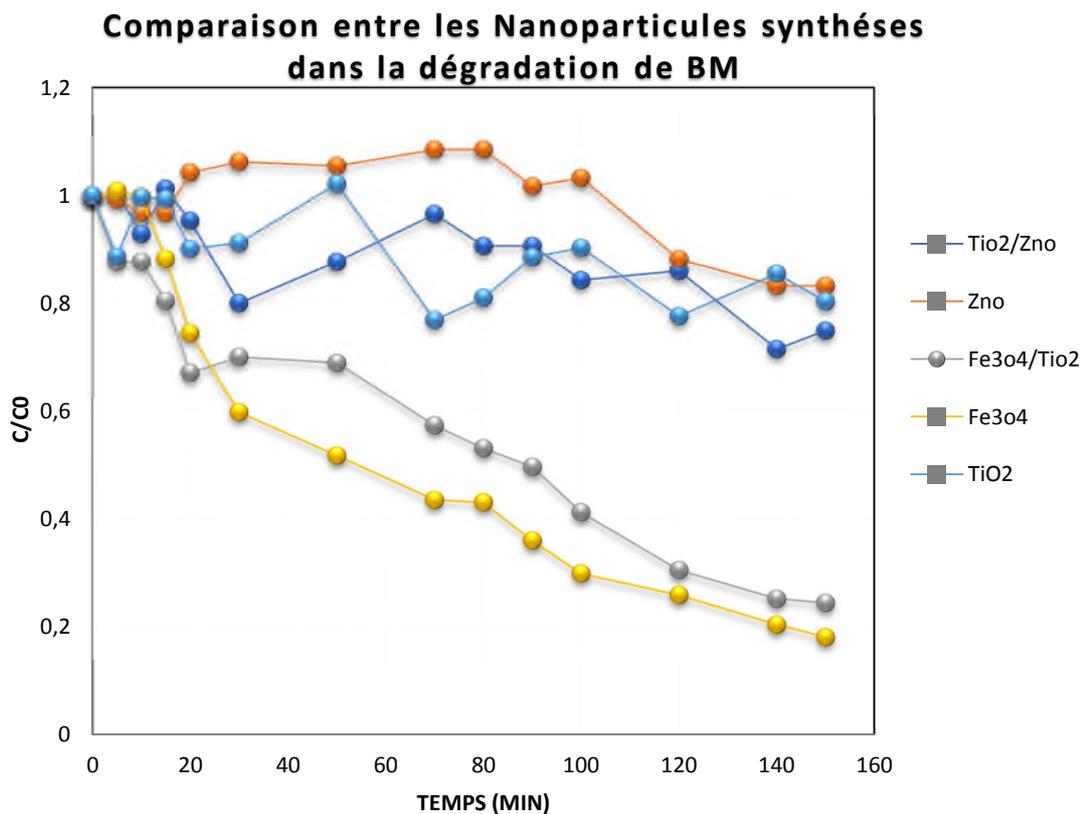


Figure III.8. : Comparaison des quatre Nanoparticules dans la dégradation de BM dans les conditions optimales de Fe_3O_4

Conclusion Générale

Le procédé Fenton figure parmi les procédés d'oxydations avancés POAs qui ont montré des résultats très satisfaisant ces dernières années pour l'élimination d'un nombre illimité des polluants organiques. En revanche, pour rendre le procédé plus économique et plus performant les chercheurs ont proposé une nouvelle orientation de ce procédé par l'utilisation des catalyseurs solides et hautement réactifs.

Notre objectif dans ce travail de fin d'étude était donc la mise au point d'un procédé Fenton en phase hétérogène par un catalyseur solide pour l'élimination d'un polluant organique au choix.

En première étape, notre travail expérimental s'est focalisé sur l'élaboration des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 et $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ qui sont parmi les catalyseurs à base de fer les plus réactifs, et les nanoparticules de ZnO et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$. Les méthodes de coprécipitation et de Sol-Gel ont été utilisées pour préparer les nanoparticules de Fe_3O_4 , et de ZnO respectivement. La caractérisation de catalyseur synthétisé par spectroscopie DRX a confirmé la réussite de synthèse de matériaux Fe_3O_4 , ZnO , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ vue que tous les pics caractéristiques de ces derniers composants étaient présents dans les spectres. La taille quand à elle était ≤ 50 nm, qui montre bien quelles sont à l'échelle des nanoparticules (1 - 100 nm)

En deuxième étape, les catalyseurs synthétisés étaient intégrés dans un système pour la dégradation de bleu de méthylène qui représente un polluant organique modèle. La dégradation de ce dernier est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) produits dans le milieu à traiter, ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques à cause de leur pouvoir oxydant très élevé.

Au cours de l'étude, il a été trouvé que la réaction d'élimination de BM est influencée par certains paramètres qui sont le pH, la concentration initiale de BM, de H_2O_2 et la masse des catalyseurs. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène est maximale dans un milieu acide avec un $\text{pH} = 3$, pour un temps optimal de deux heures et demi.

Les concentrations de BM et de peroxyde d'hydrogène optimales sont 40 mg.L^{-1} et $0,5 \text{ M}$ respectivement, pour lesquelles un rendement de 80-85% est obtenu. La masse de catalyseur nécessaire pour la dégradation du bleu de méthylène était de 10mg pour Fe_3O_4 et 20mg pour $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Références Bibliographiques:

1. Rasheed, T., et al., *Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment*. Environment international, 2019. **122**: p. 52-66.
2. Carmen, Z. and S. Daniela. *Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview*. in *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention—environmental and analytical update*. 2012. IntechOpen London, UK.
3. Tedoldi, D., et al., *Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review*. Science of the Total Environment, 2016. **569**: p. 904-926.
4. Crini, G. and E. Lichtfouse, *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 2019. **17**(1): p. 145-155.
5. Hassaan, M.A. and A. El Nemr, *Health and environmental impacts of dyes: mini review*. American Journal of Environmental Science and Engineering, 2017. **1**(3): p. 64-67.
6. Ghatak, H.R., *Advanced oxidation processes for the treatment of biorecalcitrant organics in wastewater*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014. **44**(11): p. 1167-1219.
7. Flotron, V., *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires*. 2004.
8. Hamoud, H.I., *Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton*. 2015, Université de Lorraine.
9. Schwarzenbach, R.P., et al., *The challenge of micropollutants in aquatic systems*. Science, 2006. **313**(5790): p. 1072-1077.
10. Ouchellouche, C. and B. Zerrouki, *Contribution à la mise en place du système HACCP au sein de la chaîne de production de l'eau minérale naturelle «Lalla Khedidja»*. 2015, Université Mouloud Mammeri.
11. ADLER, E., *Eléments sur l'épuration des eaux usées et la gestion des sous-produits de l'assainissement*. ACONSULT, Cours sur l'épuration des eaux usées et la gestion des sous-produits de l'assainissement—ENTPE, 2005.
12. Louaar, D., *Elimination des ions ferriques en solution aqueuse par adsorption d'une argile Naturelle*. 2017.
13. Rodil, R., et al., *Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography—tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(14): p. 2958-2969.
14. Goel, P., *Water pollution: causes, effects and control*. 2006: New Age International.
15. Nyamsi Tchatcho, N., *Effets des rejets d'une usine de traitement de la cellulose sur la qualité des eaux du Ntsomo: Etude biologique et hydrologique du cours d'eau*. Mémoire de DEA, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I au Cameroun, 2004.
16. Morin-Crini, N., G. Crini, and L. Roy, *Eaux industrielles contaminées*. PUFC, Besançon, 2017. **513**.
17. Chartier, M., *Les types de pollutions de l'eau*. Norois, 1974. **82**(1): p. 183-193.
18. APPROFONDIES, D.D.E., *Etude de la qualité microbiologique des eaux de boisson conditionnées en sachet et vendues sur la voie publique dans la région de Dakar*. 2006.
19. Queneudec, J.-P., *Le rejet à la mer de déchets radioactifs*. Annuaire français de droit international, 1965. **11**(1): p. 750-782.
20. Arzour, A. and K. Belbacha, *Le risque toxicologique des colorants alimentaires*. Mémoire de Master, Université des Frères Mentouri Constantine, Rép. Algérienne démocratique et populaire, 138p, 2015.

21. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. 2008, Université de Marne la Vallée.
22. Fagbohoun, L. *Etude chimique de colorants naturels et matériaux résineux traditionnels au Bénin dans le domaine artisanal*. 2014. Avignon.
23. Boucherit, N., *Traitements des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme*. 2016, Université Mouloud Mammeri.
24. MME BOUCHERIT, N., *Traitements des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-Enzyme*. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.
25. Lauzent, M., *Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques*. 2017.
26. Abdallah, M., et al., *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus*.
27. Karim, A., et al., *Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi*. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2010. **23**(4): p. 375-388.
28. Saidi, F.Z., *Élimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée*. 2013.
29. DAHMANI, K. and K. ZADI, *Synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption*. 2019, Université Akli-Mouhand Oulhadje-Bouira.
30. Deschanvres, J., B. Bochu, and J. Joubert, *Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs*. *Journal de Physique III*, 1994. **4**(7): p. 1243-1251.
31. Ginimuge, P.R. and S. Jyothi, *Methylene blue: revisited*. *Journal of anaesthesiology, clinical pharmacology*, 2010. **26**(4): p. 517.
32. BELHADJI, H. and O. MOUMENI, *Etude des performances épuratoires d'une station d'épuration des eaux usées de l'industrie textile: cas de la STEP de Sebdo*.
33. Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. *Chemical reviews*, 1993. **93**(2): p. 671-698.
34. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. *Chemical reviews*, 1995. **95**(1): p. 69-96.
35. Ollis, D.F. and H. Al-Ekabi, *Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992*. 1993: Elsevier Science Ltd.
36. Chung, K.-T. and C.E. Cerniglia, *Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships*. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 1992. **277**(3): p. 201-220.
37. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2011. **24**(3): p. 209-238.
38. Zaviska, F., *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*. 2011, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
39. AMMAR KHODJA, L. and L. AIT KHELIFA, *Élimination des colorants textiles par adsorption sur un déchet naturel*. 2015, université Akli Mouhand Oulhadje-Bouira.
40. El Khabbaze, H., *Traitements des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse*. 2008.
41. Hached, L. and B. Demri, *Modélisation de l'élimination du «Bleu de palanil» par le procédé physico-chimique coagulation-floculation*. 2018, Université Mouloud Mammeri.
42. Naidja, L., *Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. 2010.

43. Labani, A., *Dégradation des chlorophénols par des procédés photocatalytique homogènes et hétérogènes*. 2018.
44. Navarro, S., et al., *Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment*. Chemical Engineering Journal, 2011. **167**(1): p. 42-49.
45. Ruel, S.M., et al., *On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications*. Water Science and Technology, 2011. **63**(11): p. 2486-2497.
46. Dalhatou, S., *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries*. 2014.
47. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009. **22**(4): p. 535-564.
48. Bazine, A. and M.S. Ferah, *Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques*. 2017, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
49. Haruta, M., et al., *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. Journal of catalysis, 1989. **115**(2): p. 301-309.
50. Lakhel, R., *Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: Caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme rationnel*. 2016.
51. Sallem, F., *Synthèses optimisées et caractérisations avancées de nanotubes de titanate et de leurs fonctionnalisations: vers l'élaboration de nanovecteurs de molécules thérapeutiques*. 2017.
52. Chin, S.F., S.C. Pang, and C.H. Tan, *Green synthesis of magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape*. 2011.
53. Hariani, P.L., et al., *Synthesis and properties of Fe₃O₄ nanoparticles by co-precipitation method to removal procion dye*. International Journal of Environmental Science and Development, 2013. **4**(3): p. 336-340.
54. Nejati, K., Z. Rezvani, and R. Pakizevand, *Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape*. 2011.
55. Trillas, M., J. Peral, and X. Domenech, *Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2, 4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid over SupportedTiO₂ in a Flow System*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 1996. **67**(3): p. 237-242.
56. Imamura, K., et al., *Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface*. Journal of colloid and interface science, 2002. **245**(1): p. 50-57.
57. Zhang, S., et al., *Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds*. Journal of hazardous materials, 2009. **167**(1-3): p. 560-566.