

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



UBADJI NIVERSITE MOKHTAR BADJI – MANNABAOKHTAR U -NIVERSITY ANNABA

جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : DE TECHNOLOGIE

Département : GENIE DES PROCÉDES

Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Filière : GENIE DES PROCÉDES

Spécialité GENIE DES PROCÉDES

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Synthèse de  $Fe_3O_4$  à base de précurseurs frais préparés à  
Partir d'un déchet métallique : Application en oxydation  
Catalytique**

Présenté Par : Boudjedri Ikram

Encadrant : Bencedira Selma

MCB

UBMA

Jury De Soutenance

Ilhem Ghodbane	MCA	UBMA	Président
Bechar Somia	MAB	UBMA	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

## *Dédicace*

*Je suis reconnaissante envers Dieu pour m'avoir accordé la capacité d'écrire et de réfléchir.*

*Je dédie humblement ce modeste travail à mes parents qui m'ont donnée la vie.*

*À mon père, qui a été mon pilier tout au long de mes études en m'encourageant, m'aidant et me protégeant*

*À ma mère, qui a sacrifié son propre bonheur et sa réussite pour le mien*

*À mes chères sœurs CHAMA, ET DOHA, mes confidentes et mes amies les plus proches*

*À tous ceux qui ont cru en moi et qui me rappellent ma force et ma capacité au fil des ans*

*Le chemin n'a pas été court et parsemé d'obstacles, mais avec l'aide de Dieu, le succès m'appartient.*

## Remerciement

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ALLAH le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail. Sa guidance et son soutien ont été une source d'inspiration inestimable tout au long de mon parcours.

Je suis particulièrement reconnaissant à ma directrice de mémoire, **Dr. Selma BENCEDIRA**, pour son encadrement précieux et son expertise inestimable. Son intérêt constant pour le sujet de recherche, ses conseils avisés et sa disponibilité sans faille ont été déterminants dans l'avancement de ce mémoire. Je lui suis également reconnaissant pour sa confiance et son encouragement, qui m'ont permis de repousser mes limites et de réaliser mon plein potentiel.

Je tiens également à remercier sincèrement les membres du jury, **Dr. Ilhem GHDOBANE** et **Dr. Soumia BECHAR**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et pour avoir partagé leurs commentaires constructifs lors de la soutenance. Leur expertise et leur rigueur ont contribué à améliorer significativement la qualité de ce travail.

Ma reconnaissance s'étend également à **Pr. Mohamed Faouzi HARKAT**, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie, pour avoir autorisé l'analyse des échantillons par MEB au sein des laboratoires de l'école. Son soutien à la recherche est un élément essentiel pour le progrès scientifique et je lui suis reconnaissant pour sa contribution à ce projet.

Je remercie également **Pr. Mohamed HASSINI**, chef de département de génie minier, de la métallurgie et des matériaux à l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie, pour avoir facilité les démarches administratives nécessaires à l'analyse. Son aide précieuse a permis de fluidifier le processus et de gagner un temps précieux.

Je suis reconnaissant à **Melle Iméne NAILLI**, chef de service du suivi des activités de la recherche et de la valorisation de ses résultats à l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie, pour son implication dans la coordination et la valorisation de ce projet. Son expertise et son dévouement ont permis de mener à bien l'analyse dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Hichem BRAHMIA**, ingénieur de laboratoire à l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie, pour son expertise technique et son assistance précieuse lors de l'analyse par MEB-EDS. Ses compétences et son professionnalisme ont été d'une grande aide pour la réussite du projet.

Je suis particulièrement reconnaissant à **Pr. Mohamed Zine TOUHAMI**, chef de département de métallurgie à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour nous avoir permis de travailler au

## Remerciement

sein des équipes du département. Son autorisation nous a été d'une grande aide et nous a permis de mener à bien nos travaux dans des conditions optimales.

Je tiens également à remercier **Pr. Leila MENADJLIA**, chef de département du génie des Procédés à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour son soutien constant et sa réactivité. Ses conseils avisés nous ont été d'une grande utilité tout au long de notre projet de fin d'étude.

Un grand merci également à **Pr. Saida ZOUGAR**, responsable de pédagogie au département de Génie des Procédés, Université de Badji Mokhtar Annaba, pour son dévouement et sa disponibilité. Elle a toujours été à notre écoute et nous a apporté un soutien moral précieux.

Je suis reconnaissant à **Pr. Souaid DJERAD**, responsable du laboratoire LGE, pour son aide précieuse. Il a mis à notre disposition les ressources nécessaires à la réussite de notre projet et nous a permis de bénéficier de l'expertise de son équipe. Je remercie également sa doctorante, **Dr. Ahlém FADEL**, pour son aide et sa collaboration.

Je tiens également à remercier le magasinier, **M. Morad MAAMOURI**, ainsi que les ingénieurs de laboratoire, **Mlle Amira MAZOUZ**, **M. Zouhir BOULAKOUD** et **Mme Karima LEKHEL**, ainsi que **Mr Mohamed ALLOUI** et **Mr Monsof TINE**, techniciens de laboratoire du département du génie des procédés, université Badji Mokhtar Annaba, pour leur gentillesse et leur disponibilité. Ils nous ont toujours accueillis avec le sourire et nous ont apporté leur aide technique 'whenever we needed it'.

Enfin, je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué à ma formation pédagogique au sein du département du génie des procédés, université Badji Mokhtar Annaba.

## SOMMAIRE

Dédicace.....	II
Remerciement .....	III
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
LISTE DES FIGURES .....	VIII
RESUME .....	XII
ABSTRACT .....	XIII

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### CHAPITRE I : GENERALITES

I.1 Oxydes de fer .....	5
I.2 Magnétite .....	9
I.3 Propriété de la magnétite .....	7
I.3.1 Propriétés magnétique .....	7
I.3.2 Propriétés optique de la magnétite .....	7
I.4 Application de la magnétite dans le domaine de la catalyse .....	10
I.4.1 Remédiation de l'environnement .....	10
I.4.2 Applications dans la synthèse de produits chimiques .....	15
I.4.3 Applications dans la synthèse catalytique du biodiesel .....	16
I.4.4 Applications en Biocatalyse .....	17
I.5 Méthode de préparation magnétite .....	18
I.5.1 Broyage par billes mécaniques.....	18
I.5.2 Méthode de Co-précipitation .....	19
I.5.3 Méthode hydrothermale .....	19
I.5.4 Méthode de pyrolyse .....	20

### CHAPITRE II : PARTIE PRATIQUE

II.1 Synthèse et caractérisation de la magnétite .....	23
II.1 Matériel et Méthodes .....	23
II.1.1 Réactif .....	23
II.2 Synthèse de précurseurs .....	26
II.2.1 Synthèse sulfate de ferreux.....	26
II.2.2 Synthèse Chlorure ferrique .....	28

II.3	Synthèse de la magnétite .....	30	
II.4	Caractérisation des produits synthétisés .....	32	
II.4.1	Matériel et Méthodes .....	32	
II.5	Résultats et Discussions .....	34	
II.5.1	Microscope électronique à balayage .....	34	
II.6	Réaction Fenton-like .....	37	
II.6.1	Appareils et Méthodes .....	37	
II.6.2	Résultats et discussions.....	40	
	CONCLUSION GENERALE .....		44
	PERSPECTIVES .....	45	
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	46	

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I: GENERALITES

<b>Tableau I.1.</b> Récapitulatif Des Oxydes De Fer Connus .....	4
------------------------------------------------------------------	---

### CHAPITRE II : PARTIE PRATIQUE

<b>Tableau II.1.</b> Composition Elémentaire De $Fe_3O_4$ Préparé A Partir De : (A) Fe(II)C/ Fe(III)C, (B) Fe(li)C/ Fe(III)P, (C) Fe(II)P/ Fe(III)C, (D) Fe(li)P/ Fe(III)P. ....	37
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## LISTE DES FIGURES

### LISTE DES FIGURES

#### CHAPITRE I : GENERALITES

<b>Figure I.1.</b> Structure Cristalline De $Fe_3O_4$ .....	5
<b>Figure I.2.</b> Spectres UV De $Fe_3O_4$ Préparés .....	7
<b>Figure I.3.</b> Caractérisation du $Fe_3O_4@TEOS$ par : (A) : MEB Et (B) UV-Visible .....	8
<b>Figure I.4.</b> Les Spectres D'absorption Des Nanoparticules De $Fe_3O_4$ Préparées Avec Des Tailles Différentes De 10, 20 Et 30 Nm Respectivement .....	9
<b>Figure I.5.</b> (A) Spectres UV–Visible Obtenus Lors De La Réduction Du P-Nitrophenol En Présence De Nanoparticules De $Fe_3O_4$ (Figure De Gauche) Et Constantes De Vitesse De La Réaction (Figure De Droite) [11], Droits D'auteur 2020 Elsevier ; (B) Boucles D'hystérésis Des Nanoparticules De $Fe_3O_4$ [12].....	11
<b>Figure I.6.</b> Vue Des Matériaux De Broyage : (A) Avant Et Après Broyage A Sec. (B) Avant Et Après.....	18

#### CHAPITRE II : PARTIE PRATIQUE

<b>Figure II.1.</b> Image Tem Image De Magnétite A 15 Nm De Diamètre. ....	20
<b>Figure II.1.</b> Composition D'un Ventilateur : (A) Image Générale Du Ventilateur Usage De La Marque Condor Et (B) Représentation Schématique De Sa Composition .....	23
<b>Figure II.2.</b> Le Moteur Electrique Du Ventilateur A Plancher : (A) Son Aspect General Et (B) Sa Composition. ....	24
<b>Figure II.3.</b> Empilement De Plaquette De Fer : (A) Vue De Profile Et (B) Vue De Face.....	24

<b>Figure II.4.</b> Désolidarisations D'empilement De Plaquette De Fer : (A) Vue De Profile Et (B) Vue De Face.....	25
<b>Figure II.5.</b> Coupeaux De Fer Obtenue A Partir De Plaquette De Transformateur.....	25
<b>Figure II.6.</b> Procédure De Synthèse De FeSO <sub>2</sub> : (A) Initiation De La Réaction, (B) Chauffage De La réaction Et (C) Formation De Bulles D'hydrogène. ....	26
<b>Figure II.7.</b> Dissolution Du Fer Dans La Solution Diluée En H <sub>2</sub> so <sub>4</sub> , Apres (A) 10 Min, (B) 80 Min, (C)140 Et (D) 160 Min D'ébullition. ....	27
<b>Figure II.8.</b> Filtration De La Solution De Feso <sub>4</sub> .....	27
<b>Figure II.9.</b> Processus De Evaporation La Solution De FeSO <sub>4</sub> , Incluant : (A) Evolution De La Solution, (B) Evaporation De La Solution Et (C) Formation Des Cristaux De Feso <sub>4</sub> .....	28
<b>Figure II.10.</b> Dissolution De Chlorure De Fer Dans Une Solution Diluée Apres: (A) 0 Min, (B) 5 Min, (C) 10 Min (D) 1heur. ....	28
<b>Figure II.11.</b> Séparation De La Solution De Feso <sub>4</sub> (A) Refroidissement De La Solution Du Feso <sub>4</sub> Et (B) Filtration De La Solution De Chlorure De Fer. ....	29
<b>Figure II.12.</b> Processus De La Formation De Fecl <sub>3</sub> : (A) Ajout De L'h <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0 Min), (B) Apres 10 Min, (C)20 Min Et (D) 90 Min. ....	30
<b>Figure II.13.</b> Formation De Cristaux De Fecl <sub>3</sub> .....	30
<b>Figure II.14.</b> Dispositif Expérimental Utilise Pour La Préparation De La Magnétite.....	31
<b>Figure II.15.</b> Filtration De La Magnétite. ....	31
<b>Figure II.16.</b> Placement Du A Magnétite Dans Un Four A 152°C. ....	32
<b>Figure II.17.</b> Échantillons De La Magnétite Préparés A Partir De (A) FeSO <sub>4</sub> Et FeCl <sub>3</sub> Commerciaux ; (B) FeSO <sub>4</sub> Commercial Et FeCl <sub>3</sub> Préparé ; (C) FeSO <sub>4</sub> Préparé Et FeCl <sub>3</sub> Commercial ; (D) FeSO <sub>4</sub> Préparé Et FeCl <sub>3</sub> Préparé. ....	32
<b>Figure II.18.</b> Microscope Electronique A Balayage A Emission De Champ (MEB). ....	33

<b>Figure II.19.</b> Procédure De L'analyse Des Quatre Echantillons Par Le MEB. ....	33
<b>Figure II.20.</b> Image MEB De Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Préparé A Partir De : (A) FeSO <sub>4</sub> Et FeCl <sub>3</sub> Commerciaux ; (B) Feso <sub>4</sub> Commercial Et FeCl <sub>3</sub> Préparé ; (C) FeSO <sub>4</sub> Préparé Et FeCl <sub>3</sub> Commercial ; (D) FeSO <sub>4</sub> Préparé Et FeCl <sub>3</sub> Préparé. ....	34
<b>Figure II.21.</b> Spectres EDS Du Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Préparé A Partir De : (A) Fe(II)C/ Fe(III)C, (B) Fe(II)C/ Fe(III)P, (C) Fe (II) P/ Fe (III) C, (D) Fe (II) P/ Fe (III) P. ....	36
<b>Figure II.22.</b> Dispositif Expérimental De L'évaluation De L'activité Catalytique De Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	38
<b>Figure II.23.</b> Élimination De VM Par : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Seul, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Frais Seul, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Frais Et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Commercial. ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =0.5 Mm, [VM] <sub>0</sub> = 100mg L <sup>-1</sup> , M Cat = 0.07 Mg, T=25°C, pH Naturel, V Solution= 100 M L) ....	40
<b>Figure II. 24.</b> Effet De Variation De L'h <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sur L'élimination De VM Le Système H <sub>2</sub> o <sub>2</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Frais. ([VM] <sub>0</sub> = 100mg L <sup>-1</sup> , M Cat=0.01 Mg, T=25°C, pH Naturel, V Solution = 100 M L). ....	41
<b>Figure II.25.</b> Effet De Variation De La Masse Du Catalyseur Sur L'élimination De VM Le Système H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sub>3</sub> o <sub>4</sub> Frais. ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =0.5 Mm, [VM] <sub>0</sub> = 100mg L <sup>-1</sup> , T=25°C, pH Naturel, V Solution = 100 M L). ....	42
<b>Figure II.26.</b> Effet De Variation De La Température Du Catalyseur Sur L'élimination De VM Le système H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Frais. ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =0.5 Mm, M Cat=0.01 Mg, [VM] <sub>0</sub> = 100mg L <sup>-1</sup> , pH Naturel, V Solution = 100 M L). ....	43

## RESUME:

La synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aux propriétés contrôlées est un domaine de recherche en pleine expansion, avec des applications dans des domaines variés, en particulier la catalyse.

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'impact de l'utilisation de précurseurs frais ( $\text{FeSO}_4$  et  $\text{FeCl}_3$ ) et commerciaux sur la synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par Co précipitation, en termes d'agrégation des particules et de pouvoir catalytique. Les précurseurs sont synthétisés à partir de l'empilement en fer présent dans le moteur d'un ventilateur usagé. Les oxydes synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS), et leur activité catalytique a été évaluée dans un processus de type Fenton pour la dégradation du vert de malachite.

Les images MEB ont révélé que l'utilisation de précurseurs frais réduisait significativement l'agrégation des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par rapport aux précurseurs commerciaux. L'analyse EDS a confirmé la composition attendue en Fe et O pour tous les échantillons, mais a mis en évidence des impuretés plus importantes dans les échantillons synthétisés à partir de précurseurs commerciaux.

Le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisé à partir de précurseurs frais a présenté un pouvoir catalytique supérieur pour la dégradation du vert de malachite, notamment dans des conditions optimales définies comme suit :  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,5 \text{ mM}$  ,  $m_{\text{cat}} = 0,01 \text{ mg}$  ,  $[\text{VM}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$  , pH naturel,  $V_{\text{Solution}} = 100 \text{ mL}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ .

L'utilisation de précurseurs frais optimise la synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conduisant à des nanoparticules moins agrégées et plus catalytiques. Ces résultats ouvrent la voie à des applications avancées dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la dépollution environnementale.

**Mots-clés :**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , synthèse, précurseurs, Co précipitation, agrégation, catalyse, dégradation, vert de malachite, Fenton-Like.

## ABSTRACT:

The synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with controlled properties is a rapidly expanding research field with applications in various fields, particularly catalysis. The aim of this study aimed to evaluate the impact of using fresh and commercial precursors on the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by co precipitation, focusing on particle aggregation and catalytic performance. Precursors are synthesized from the iron stack present in the motor of a used ventilator. The synthesized oxides underwent characterization using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Additionally, their catalytic activity was evaluated through a Fenton-like process for the degradation of malachite green.

Scanning electron microscopy showed that using fresh precursors substantially reduced the aggregation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles compared to employing commercial precursors. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis verified the expected Fe and O composition across all samples, while also indicating increased impurities in the samples synthesized from commercial precursors.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthesized using fresh precursors demonstrated enhanced catalytic activity for degrading malachite green, especially under the following optimal conditions: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.5 mM, m<sub>cat</sub> = 0.01 mg, [VM]<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, natural pH, V<sub>Solution</sub> = 100 mL, and T = 30°C.

Using fresh precursors in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthesis reduces aggregation and enhances catalytic performance. This enables advanced applications in heterogeneous catalysis and environmental remediation.

**Keywords** : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, synthèses, précurseurs, Co précipitation, agrégation, catalyses, dégradations, malachite green, Fenton-Like.

# Introduction Générale



### Introduction Générale

Le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , communément appelé magnétite, est un oxyde de fer aux propriétés remarquables qui en font un matériau d'intérêt majeur dans divers domaines, tels que le catalyse, l'enregistrement magnétique, le traitement des eaux usées, la biomédecine et l'électronique [1]. Sa structure cristalline unique lui confère des propriétés magnétiques, catalytiques et d'absorption intéressantes, le rendant pertinent pour une large gamme d'applications.

La synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut être réalisée par différentes méthodes, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, la Co précipitation est une méthode simple, économique et efficace pour la synthèse de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Peut être facilement adaptée à la production à grande échelle de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [2].

La synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à partir de précurseurs commerciaux présente un intérêt certain pour plusieurs raisons. Premièrement, elle offre une approche accessible et simplifiée, permettant de synthétiser le matériau sans avoir à purifier les réactifs au préalable [3]. Deuxièmement, elle peut s'avérer plus économique que la synthèse à partir de précurseurs frais, en particulier pour des applications à grande échelle [2].

Cependant, la pureté des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenues par Co précipitation peut être affectée par la présence d'impuretés dans les précurseurs ou l'agent précipitant. En effet, Les particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont tendance à s'agglomérer pendant la synthèse, ce qui peut limiter leur surface spécifique et leurs performances [4].

La synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à partir de précurseurs frais présente un intérêt certain pour diverses raisons. Premièrement, elle permet de contrôler la morphologie, la taille et la structure des particules, influençant ainsi leurs propriétés finales. Deuxièmement, elle offre une approche flexible et adaptable à différentes conditions expérimentales. Enfin, elle permet d'obtenir des matériaux de haute pureté, minimisant l'impact des impuretés sur leurs performances [1], [5].

En tant que solution alternative à l'utilisation de précurseurs commerciaux, la synthèse des précurseurs pourrait être envisagée. Cette approche permettrait de contrôler la pureté des réactifs dès le départ et d'obtenir des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de haute qualité.

Dans ce mémoire, nous nous concentrons sur la synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par une méthode de coprécipitation, en utilisant des précurseurs frais, notamment : le sulfate de fer (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) et le chlorure fer (II) ( $\text{FeCl}_3$ ) et a l'évolution de son pouvoir catalytique. Il est divisé en deux partie

La première partie qui constitue un état de l'art, présentant : (i) une revue complète des différents types d'oxydes de fer ; (ii) une description détaillée de la structure cristalline de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ; (iii) une analyse approfondie des propriétés physico-chimiques de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ; (iv) Un examen approfondi des diverses applications de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en catalyse, (v) une présentation exhaustive des différentes méthodes de synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

La deuxième partie qui représente la partie pratique se concentre sur : (i) La préparation de précurseurs frais à partir de déchets métalliques, (ii) La synthèse de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de haute pureté par Co-précipitation, (iii) La caractérisation rigoureuse des propriétés morphologiques, structurales et compositionnelles des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées, employant des techniques d'analyse avancées telles que le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ; (iv) L'évaluation du pouvoir catalytique des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans une réaction de type Fenton-like pour l'élimination de polluants organiques.

# **CHAPITR I :**

# **GENERALITES**

Ce chapitre offre une synthèse des connaissances actuelles sur les oxydes de fer, en mettant l'accent sur la magnétite, un oxyde aux propriétés remarquables et aux applications diverses. Il commence par une exposition des propriétés intrinsèques de la magnétite, en décrivant sa structure cristalline, ses propriétés magnétiques et ses interactions avec son environnement. Ensuite, nous nous pencherons sur les différentes méthodes de synthèse de la magnétite, en mettant en lumière les paramètres clés qui influencent sa morphologie, sa structure et ses propriétés.

Enfin, ce chapitre est conclu en présentant les principaux domaines d'application de la magnétite, illustrant ainsi son importance scientifique et technologique.

### I.1 Oxydes de fer

Le fer, élément abondant de la croûte terrestre (quatrième rang en masse), se présente majoritairement sous forme d'oxydes, illustrant la diversité de ses réactions avec l'oxygène. On recense à ce jour 16 oxydes de fer connus (Tableau 1.1), terme qui englobe également les hydroxydes et les oxyhydroxydes. Parmi ces composés, les phases minérales à base de fer (III) occupent une place prépondérante, avec l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) comme représentants les plus communs. En revanche, les phases à base de fer (II) (FeO, rouilles vertes) sont nettement moins abondantes, reflétant l'instabilité du fer (II) en conditions oxydantes. Néanmoins, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), oxyde mixte de fer (II) et fer (III), reste une composante notable de l'environnement. Ce paradoxe s'explique par la cinétique lente du processus d'oxydation du fer (II) dans l'atmosphère.

**Tableau I.1.** Récapitulatif des oxydes de fer connus.

Oxyde	Hydroxydes et oxyhydroxydes
Magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Coethite $\alpha\text{-FeOOH}$
Maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$
Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Schwertmannite $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$
Wüstite FeO	$\delta\text{-FeOOH}$
	Feroxyhyte $\delta'\text{-FeOOH}$
	FeOOH haute pression
	Ferrihydrite $\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$
	Bernalite $\text{Fe}(\text{OH})_3$
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ Rouilles vertes $\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y$
	$\text{II}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ ; A- = Cl- ou $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$

Parmi les oxydes de fer, l'accent est mis sur la magnétite, retenue dans cette étude pour son abondance, ses protocoles de synthèse bien établis et surtout ses propriétés magnétiques intéressantes. La magnétite doit en effet son nom du grec magnès qui signifie aimant.

## I.2 Magnétite

Parmi les trois oxydes de fer présents naturellement, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se distingue par ses propriétés exceptionnelles. En effet, il s'agit de l'oxyde de métaux de transition qui possède le potentiel magnétique le plus élevé, comme le soulignent Harrison, Dunin-Borkowski et Putnis (2002)[6].

La structure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  appartient à la famille des spinelles, caractérisée par une formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Cette structure présente deux types de sites occupés par les cations métalliques (B) : des sites tétraédriques (quatre liaisons) et des sites octaédriques (six liaisons). Dans la nomenclature des spinelles, le cation "A" est divalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tandis que les cations "B" sont trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Comme l'illustre la Figure I.1, un spinelle "normal" présente une répartition ordonnée des cations : les sites tétraédriques sont occupés exclusivement par les cations divalents et les sites octaédriques par les cations trivalents. Cependant,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est un spinelle inverse, où cette répartition est inversée : les sites tétraédriques sont occupés par les cations trivalents et les sites octaédriques par une proportion égale de cations trivalents et divalents, comme le montre la formule :  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{Tet}} (\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_{\text{Oct}}\text{O}_4$  [6].

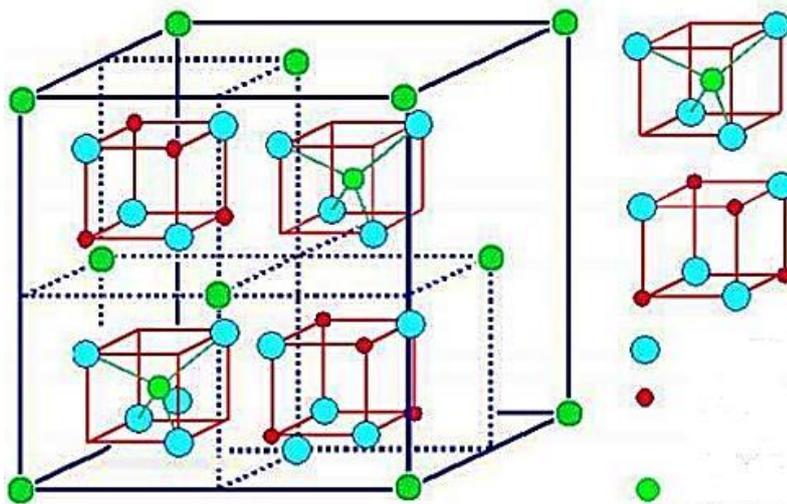


Figure I.1. Structure cristalline de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## I.3 Propriété de la magnétite

### I.3.1 Propriétés magnétique

La structure particulière confère à la magnétite ses propriétés magnétiques hors du commun, la rendant un matériau précieux pour de nombreuses applications technologiques. Les propriétés magnétiques des spinelles, qu'ils soient normaux ou inverses, découlent directement de leur structure cristalline unique. La magnétite, un spinelle inverse, présente des propriétés magnétiques particulièrement intéressantes qui résultent de la combinaison de plusieurs facteurs [7].

La théorie du champ cristallin (TCC) explique la dégénérescence (séparation) des niveaux d'énergie des orbitales 3d des métaux de transition. Dans l'état fondamental, les cinq orbitales 3d sont équivalentes. Cependant, lorsqu'un cation métallique est entouré d'anions dans une structure cristalline, la symétrie du champ électrique environnant perturbe cette dégénérescence. La TCC prédit que pour les cations octaédriques (coordination 6), les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont les plus hautes en énergie à cause de l'encombrement stérique. Pour les cations tétraédriques (coordination 4), ce sont les orbitales  $d_x$ ,  $d_y$  et  $d_z$  qui sont les plus élevées.

La configuration électronique de type spinelle inverse de la magnétite, illustrée à la Figure I.1, est principalement due à deux phénomènes : le super échange et le double échange.

- **Super échange (SE)** : Il s'agit d'un couplage antiferromagnétique entre les deux cations  $Fe^{3+}$  situés sur des sites octaédriques, couplés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. L'interaction antiferromagnétique signifie que les moments magnétiques des ions  $Fe^{3+}$  ont tendance à s'orienter dans des directions opposées.
- **Double échange (DE)** : Il s'agit d'un couplage ferromagnétique entre les deux sites octaédriques. Un électron est échangé entre les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , ce qui aligne leurs moments magnétiques dans la même direction. Le double échange favorise donc l'ordre ferromagnétique.

L'occupation des sites octaédriques par les cations  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  est dynamique et ce sont ces deux phénomènes combinés qui justifient le comportement ferromagnétique de la magnétite à basse température (Stöhr & Siegmann, 2006). A des températures plus élevées, la magnétite présente une transition vers un comportement paramagnétique, où les moments magnétiques des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  s'orientent aléatoirement.

### I.3.2 Propriétés optique de la magnétite

Il est bien connu que l'augmentation de la taille des particules induit une diminution de la bande interdite d'un matériau, ce qui se traduit par un déplacement de la crête d'absorption vers le côté des longueurs d'onde plus élevées. Ce phénomène se produit car, dans un nanomatériau, les niveaux d'énergie sont discrètement définis et les niveaux d'énergie se déplacent en fonction de l'effet de taille quantique (QSE), mais lorsque la taille de la particule augmente, les niveaux d'énergie ne sont plus discrets, ce qui diminue la bande interdite du matériau.

Dans l'étude menée par Sachnin et ses collègues (2013) [8], des nanoparticules sphériques de  $Fe_3O_4$  ont été synthétisées à l'aide de la méthode de Co précipitation ainsi que par des procédés de combustion, affichant des dimensions respectives d'environ 35 nm et 20 nm. Les caractéristiques optiques des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  produites ont été évaluées au moyen de spectres UV-Vis. Un seul pic d'absorption est discernable dans les deux échantillons, suggérant la formation d'une phase unique.

Notamment, le décalage du pic d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) vers les longueurs d'onde plus courtes dans le cas des nanoparticules synthétisées par combustion indique une dépendance de la largeur de la bande interdite par rapport à la taille des particules.

Les analyses ultérieures ont révélé que la bande interdite directe des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  a été calculée selon la méthode de Tauc, comme exposé dans la Figure I. 2 (a) et (b). Il est à noter que la largeur de la bande interdite des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  synthétisées par combustion se trouve être supérieure à celle des échantillons obtenus par Co précipitation. En effet, les bandes interdites des nanoparticules de  $Fe_3O_4$ , synthétisées respectivement par Co précipitation et par combustion, ont été observées aux environs de  $\sim 1,88$  et  $2,08$ , ce phénomène étant attribuable à la réduction de la taille des particules entraînant une augmentation de la largeur de la bande interdite du matériau.

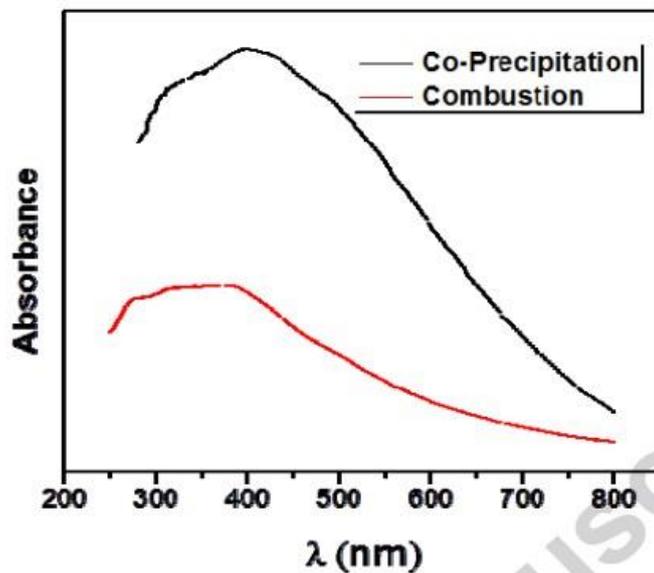
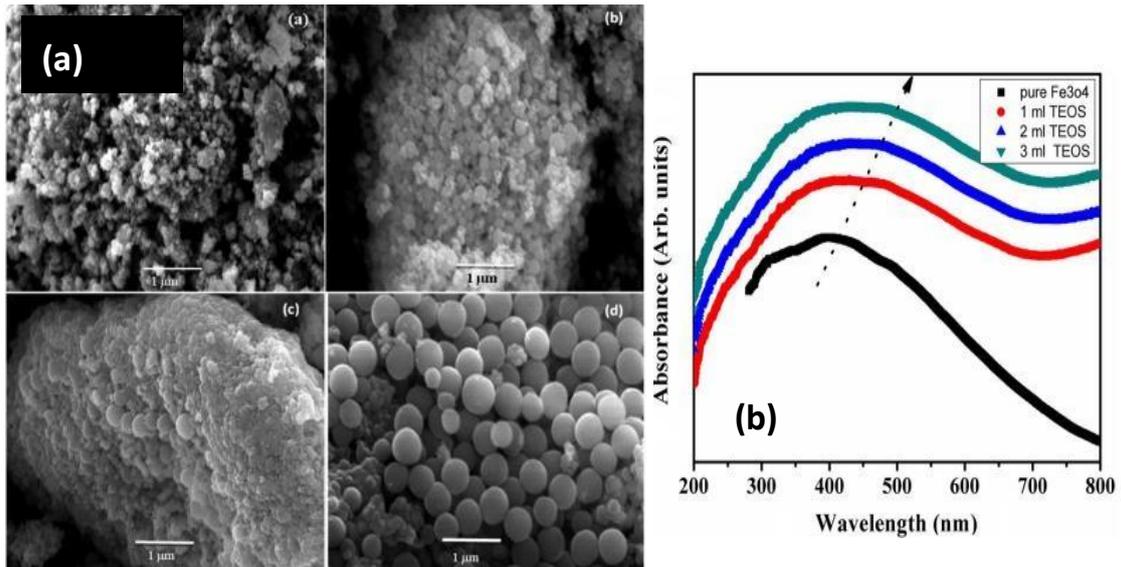


Figure I.2. Spectres UV Visible de  $Fe_3O_4$  préparés

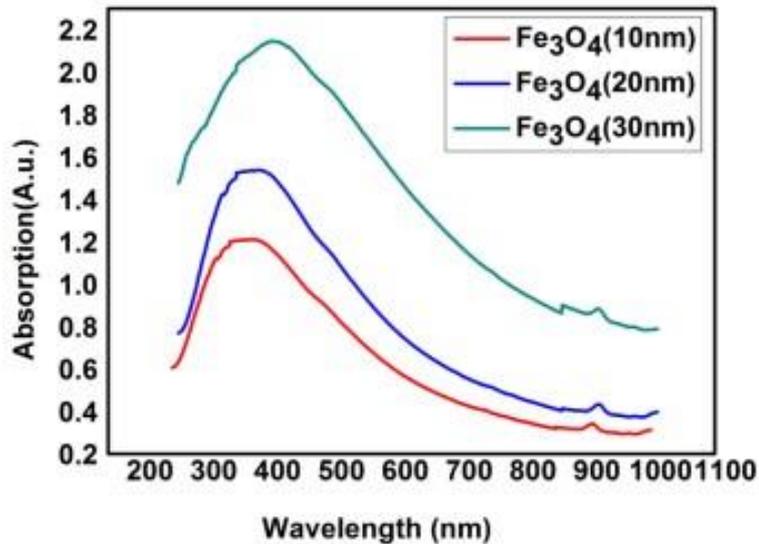
Dans l'étude menée par S. A. Kulkarni et al (2014) [9], des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  ont été synthétisées selon le procédé de Co précipitation, puis leurs surfaces ont été recouvertes de silice hydrolysée provenant du tétraéthoxysilane (TEOS).

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure I.3-a) a révélé qu'une augmentation de la teneur en TEOS conduit à une croissance des particules ainsi qu'à leur mono-dispersion. Une observation notable des spectres UV-visible (Figure I.3-b) est que l'augmentation de la teneur en TEOS induit un déplacement de la bande d'absorption vers les longueurs d'onde supérieures, suggérant un décalage vers le rouge. Dans la présente investigation, il est constaté que l'accroissement de la teneur en TEOS au sein du composite s'accompagne d'une augmentation de la taille des particules du composite, entraînant ainsi une réduction de la largeur de la bande interdite.



**Figure I.3.** Caractérisation du  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEOS}$  par : (A) MEB Et (B) UV-Visible

Selon l'étude réalisé par F. Houria et al (2020) [10], les spectres d'absorption optique des échantillons présentent une absorbance large (pas de pics d'absorbance nets) pour toutes les tailles différentes (figure I.4), ce qui est principalement dû au comportement semi-métallique des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'absorption visible est principalement due au mélange du ligand, tandis que l'absorption dans l'infrarouge proche est attribuée à la transition de champ de valence inter et à la transition de transfert de charge, ainsi qu'à la transition de transfert de charge entre les ions métalliques. Les bords d'absorption sont à 372 nm, 383 nm et 404 nm pour les échantillons a, b et c respectivement.



**Figure 3.** Les spectres d'absorption des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  préparées avec des tailles différentes de 10, 20 et 30 nm respectivement.

### I.3 Application de la magnétite dans le domaine de la catalyse

### I.3.1 Remédiation de l'environnement

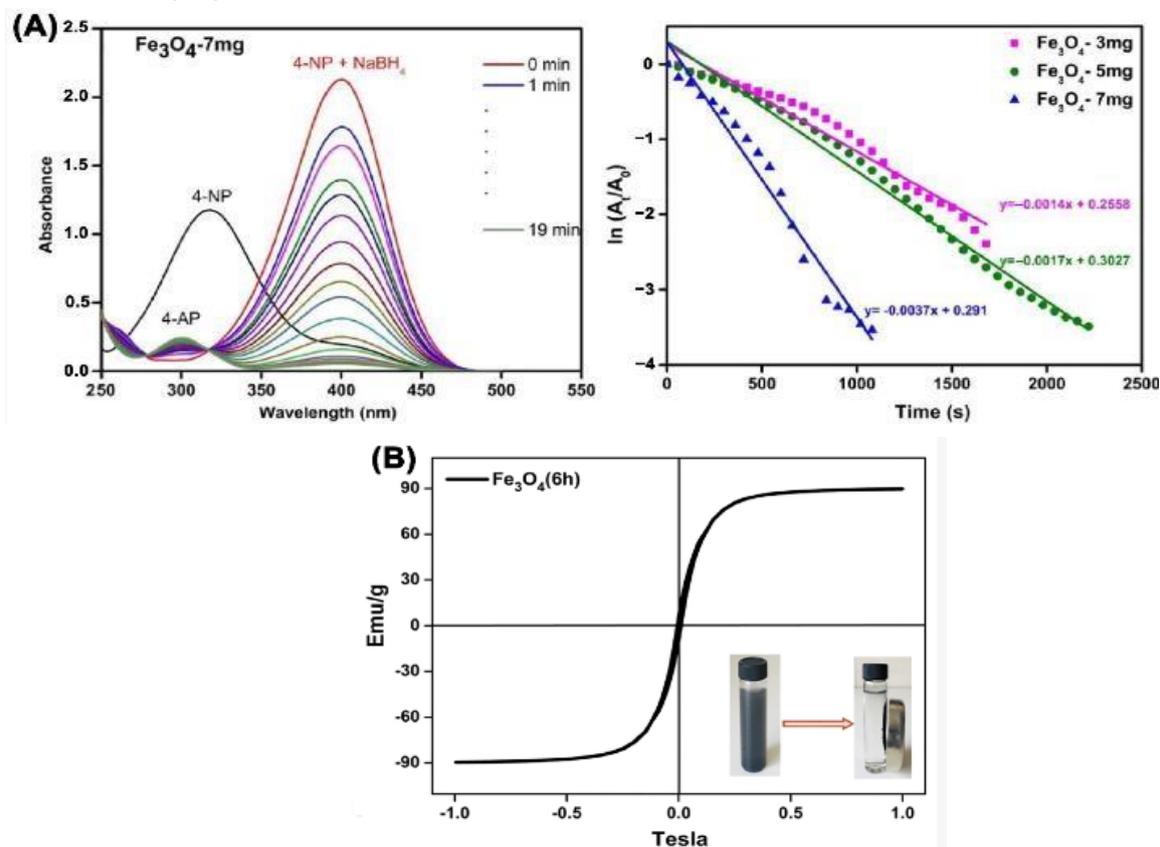
L'eau est une ressource essentielle pour la survie et le développement des êtres humains. Cependant, de nombreuses sources de cette ressource essentielle ont été contaminées par des polluants organiques et inorganiques. Les polluants organiques prédominent parmi les polluants de l'eau et sont généralement nocifs pour la santé humaine, car de nombreux polluants organiques ont été identifiés comme cancérigènes ou mutagènes. Ces contaminants mondiaux sont extrêmement toxiques, cancérigènes, bio réfractaires et bio accumulatifs, même à de faibles concentrations. Par conséquent, le développement d'une technique hautement efficace pour l'élimination de ces contaminants des sources d'eau est une demande urgente.

Comme les polluants varient considérablement en ce qui concerne leurs propriétés physicochimiques, les méthodes de remédiation des polluants peuvent être très différentes, notamment la réduction catalytique, l'oxydation catalytique, l'ozonation catalytique, l'oxydation assistée par photo, la dégradation catalytique de Fenton, la dégradation catalytique de persulfate, et ainsi de suite. La plupart de ces processus de remédiation nécessitent des nano catalyseurs, dont l'élimination complète de la solution réactionnelle est aussi importante que l'élimination des polluants en raison des effets toxiques potentiels des nano catalyseurs. Par conséquent, l'expression de la super paramagnétisme dans les matériaux à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans les catalyseurs peut favoriser la remédiation environnementale de manière écologique. D'autre part, le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut agir comme catalyseur dans certaines remédiations, telles que la réduction catalytique, l'oxydation catalytique et surtout les réactions d'oxydation catalytique avancée.

#### I.3.1.1 Réduction catalytique des polluants

Les catalyseurs à base de nanoparticules de métaux nobles sont couramment utilisés pour favoriser la réduction du nitrophénol en aminophénol, remplaçant ainsi le  $\text{NaBH}_4$  [11]. Cependant, l'exploration de catalyseurs magnétiques non nobles pour cette réaction catalytique présente un intérêt considérable, notamment en termes de coût et de facilité de récupération. Par exemple, Yetim et al. [12] ont synthétisé des nano composites magnétiques  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ , tous deux démontrant une efficacité appréciable dans la réduction catalytique du p-nitrophénol, avec des constantes de vitesse atteignant jusqu'à  $(1,4^{-3,8}) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , bien que légèrement inférieures à celles des catalyseurs à base de nanoparticules nobles (Figure I.5). De même, Ozkan et al. [13] ont modifié des microparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{ZnO}$  avec des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour obtenir  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ , présentant une remarquable capacité de récupération magnétique. Dans cette étude, il a été observé que le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  exhibait une activité catalytique comparable à celle de  $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans la réduction du p-nitrophénol, tout en présentant d'excellentes propriétés magnétiques. Ces résultats soulignent le potentiel catalytique du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans la réduction du nitrophénol, mettant en lumière la rareté des travaux de recherche se concentrant

spécifiquement sur son activité catalytique vis-à-vis de ce composé. Par conséquent, il est justifié d'explorer d'autres applications des matériaux à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans le domaine de la réduction catalytique.



**Figure I.5. (A)** Spectres UV-visible obtenus lors de la réduction du p-nitrophénol en présence de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figure de gauche) et constantes de vitesse de la réaction (figure de droite) [11], Droits d'auteur 2020 Elsevier ; **(B)** Boucles d'hystérésis des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [12].

### 1.3.1.2 Oxydation catalytique

Bien que l'usage direct de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour l'oxydation catalytique des polluants n'ait pas encore été signalé, des améliorations dans l'activité catalytique de l'oxydation assistée par champ magnétique avec des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ainsi que par l'intégration de ces dernières avec le Graphene réduit (rGO) pour la production de radicaux réactifs ont été documentées, comme discuté ci-dessous.

L'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), typiquement émis par les industries du phosphore, de la sulfurisassions et de la fusion des métaux non ferreux, présente des impacts néfastes sur le cycle biogéochimique et constitue ainsi un risque significatif pour la santé humaine en raison de sa stabilité relative dans l'atmosphère. De plus, il peut causer une détérioration des catalyseurs oxo et des catalyseurs de réduction catalytique sélective, obstruant ainsi l'utilisation du monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement [14]. Par conséquent, l'élimination efficace de l'arsine

des gaz d'émission jusqu'à son seuil d'exposition de  $0,016 \text{ mg m}^{-3}$  revêt une importance cruciale. Xie et al. [15] ont imprégné de la zéolite HZSM-5 dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , puis ont élaboré des espèces de fer (incluant  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) par calcination. L'introduction d'un champ magnétique externe (0,1 T) lors de l'oxydation catalytique de l'arsine a amélioré la performance catalytique de 52 %, avec une augmentation de la valeur de la fréquence de rotation passant de  $4,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à  $5,73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Cette convergence entre le champ magnétique et les matériaux magnétiques ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de la catalyse assistée par champ magnétique.

Premalatha et ses collaborateurs ont préparé un photo catalyseur  $\text{BiOI/rGO/Fe}_3\text{O}_4$  par la méthode de Co précipitation, capable de dégrader 98,1 % de Rhodamine B (à une concentration de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  et un dosage de catalyseur de  $0,8 \text{ g L}^{-1}$ ) en 3 heures sous irradiation de lumière visible. Les analyses ont révélé que l'incorporation de rGO et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a réduit le taux de recombinaison électron/trou et favorisé la génération d'espèces réactives  $\text{HO}^\bullet$ , entraînant une augmentation de l'activité photo catalytique [16].

### 1.3.1.4 Réactions d'oxydation catalytique avancée

Parmi ces techniques d'assainissement de l'environnement, les procédés d'oxydation avancés (POA) ont montré un grand potentiel dans la destruction des polluants organiques réfractaires avec des constantes de vitesse de réaction élevées de l'ordre de  $10^8\text{-}10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [17]. Les AOP ont des performances remarquables dans l'oxydation non sélective des polluants organiques par les espèces réactives de l'oxygène (ROS), telles que  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{-SO}_4^\cdot$ ,  $\text{-O}_2^\cdot$ ,  $^1\text{O}_2$ , et ainsi de suite [18]. Ces radicaux libres, générés par la réaction de Fenton, la photo catalyse, le persulfate activé, l'ozonolyse et la photolyse UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , peuvent oxyder les polluants organiques persistants en petites molécules peu ou pas toxiques, et finalement transformer les polluants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [19].

Les matériaux à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aux caractéristiques respectueuses de l'environnement, présentent non seulement de bonnes performances catalytiques dans les réactions hétérogènes de type Fenton pour la dégradation des polluants, mais possèdent également un comportement super paramagnétique, une propriété essentielle pour la séparation et la récupération des catalyseurs [20].

#### • Catalyse par Fenton-like

Le système Fenton hétérogène est couramment employé dans le traitement des eaux en raison de sa capacité à dégrader efficacement une variété de polluants sur une large gamme de valeurs de pH [21]. Des oxydes bimétalliques magnétiques nanostructures tels que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , caractérisés par leurs structures internes bien ordonnées et leurs importantes surfaces spécifiques, ont été synthétisés. Les catalyseurs ainsi obtenus présentent une concentration accrue de Fe(II) en surface, favorisant ainsi la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  par la réaction de Fenton. Dans le cas de l'arsenic, hautement toxique dans l'eau, une première oxydation en arsenic moins toxique est possible grâce à la contribution des radicaux libre  $\cdot\text{OH}$

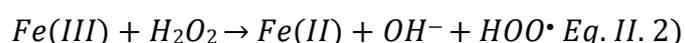
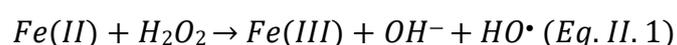
(69,16 %), suivie de l'adsorption de l'arsenic ainsi formé par les catalyseurs, permettant sa séparation de l'eau à l'aide d'un aimant [22].

Li et al. [23] ont intégré des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  dans des billes de chitosane présentant une structure poreuse stable et des sites actifs abondants, formant ainsi un catalyseur à structure poreuse. Ce dernier a permis de dégrader 96,0 % de la tétracycline (TC, 48,09 mg L<sup>-1</sup>) et a été recyclé avec succès pendant six cycles sans perte notable d'activité catalytique.

Teng et al. [24] ont chargé des nano- $Fe_3O_4$  à la surface d'argile illite par co-précipitation, donnant des catalyseurs présentant une excellente capacité à dégrader le bisphénol A (BPA) dans des eaux usées réelles à 25 mg/L en 180 minutes, selon un mécanisme d'adsorption similaire à celui du Fenton.

Ye et al. [25] ont transformé des boues Fenton en biochar magnétique par pyrolyse en une seule étape et ont utilisé ce matériau comme nouveau catalyseur hétérogène pour activer le  $H_2O_2$  et éliminer le bleu de méthylène par oxydation. Ce catalyseur a montré une activité supérieure, dégradant 98,56 % du bleu de méthylène (100 mg L) en 3 minutes grâce aux effets synergiques de  $Fe_3O_4$ ,  $Fe^0$  et du biochar. Sa capacité catalytique est restée élevée à 88,13 % après quatre cycles d'utilisation.

Zhang et al. [21] ont mis au point un catalyseur Fenton hétérogène efficace et recyclable (aérogel  $Fe_3O_4$ /Graphene réduit) par une méthode hydrothermale en deux étapes pour la dégradation du bleu de méthylène (MB). Les résultats ont montré que le MB était d'abord adsorbé sur le catalyseur, puis dégradé efficacement sur une plage de pH de 3 à 10, avec une dégradation complète en conditions alcalines en 60 minutes. Ce catalyseur peut être facilement récupéré par un aimant et maintient une réactivité catalytique stable après cinq cycles de dégradation. Le processus de dégradation possible peut être décrit par les réactions (I.1) à (I.3).



De manière similaire, Pan et ses collaborateurs [26] ont utilisé la poly dopamine comme agent de liaison pour connecter  $Fe_3O_4$  à la matrice de pullulante, ce processus ayant abouti à la formation d'un hydrogel renfermant des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  réparties de manière uniforme. Ce matériau a présenté une efficacité de dégradation de la tétracycline (TC) supérieure, atteignant 86,32 % en 60 minutes par réaction de Fenton, et a pu être réutilisé cinq fois sans perte significative d'activité. Cette approche a permis de résoudre les problèmes liés à la distribution inadéquate des nanoparticules magnétiques dans les matériaux supportés, tout en améliorant les propriétés mécaniques des catalyseurs, ce qui avait jusqu'alors limité les applications de ce type de matériau du laboratoire à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, la combinaison de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec des nanoparticules d'or (Au NPs) permet d'améliorer davantage l'activité du catalyseur magnétique récupérable. Liu et al. ont employé des aiguilles de pin comme précurseurs de biomasse pour produire du carbone poreux magnétique dopé N,O, auquel ils ont ensuite intégré des nanoparticules d'or, donnant ainsi naissance à un catalyseur à double composant actif. Celui-ci a démontré une activité catalytique remarquable ainsi qu'une capacité de recyclage dans le cadre de la dégradation de la TC en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atteignant une efficacité de dégradation de 96 % et une constante de vitesse de dégradation de  $0,133 \text{ min}^{-1}$  lors des 10 premières minutes.

### • Catalyse par le procédé de Photo-Fenton

Dans les dégradations catalytiques de Fenton, l'introduction de lumière visible dans les systèmes réactionnels peut également améliorer la dégradation des polluants [27]. L'oxyde de Cu-Fe magnétique peut fonctionner comme un catalyseur de Photo-Fenton hétérogène pour transformer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  actif en radicaux ( $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{O}^{\bullet 2-}$ ) sous la lumière visible (Vis). Ces radicaux oxydent la sulfaméthazine (SMZ, 500 mg/L), l'un des antibiotiques les plus couramment utilisés, en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et en intermédiaires à faible toxicité et biodégradables en seulement 30 minutes. Les catalyseurs peuvent être récupérés par un aimant en raison de la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et ils sont stables et réutilisables même après un test de cinq cycles [28].

Un nouveau matériau structuré en coquille  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}@\text{MIL-100}(\text{Fe})$  adopte le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnétique (300–350 nm) comme noyau et le GO (4.5 nm) comme coquille. Ils sont ensuite recouverts par MIL-100(Fe) (MOFs, d'une épaisseur de 61 nm) ayant une excellente réactivité à la lumière. Lorsqu'il est excité par lumière visible, MIL-100(Fe) peut générer des électrons et des trous photo-générés. Les premiers pouvant être transférés de manière efficace et rapide vers le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par le GO. Ce phénomène conduit à une dégradation presque totale (près de 100%) de 2,4-DCP en 40 minutes dans les conditions de réaction de  $3 \text{ m mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , 50 mg/L 2,4-DCP, pH 5,5 [29]. Le catalyseur peut être facilement récupéré sous l'effet d'un champ magnétique appliqué et reste utilisable après quatre cycles.

### I.3.1.5 Applications en électro catalyse

L'électrolyse de l'eau, alimentée par des sources d'énergie renouvelables, est considérée comme une technique hautement prometteuse pour établir une source d' $\text{H}_2$  propre et durable [30]. De nombreuses études ont confirmé que les catalyseurs magnétiques peuvent induire un effet de polarisation de spin, favorisant ainsi une activité électro catalytique et une sélectivité supérieure [31]. L'utilisation de Fer, un élément abondant dans la croûte terrestre, pour la conception de catalyseurs magnétiques présente non seulement un avantage économique pour la production de  $\text{H}_2$ , mais pourrait également conduire à une amélioration de l'efficacité globale.

Dans la division électrochimique de l'eau, l'incorporation de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revêtues de molécules chirales sur le catalyseur d'anode, caractérisé par son effet de sélectivité de spin induit par chiralité, ses grandes surfaces et ses sites réactifs abondants, permet de réduire la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'améliorer l'évolution de l'oxygène triplet [32]. Le mécanisme implique l'induction de l'alignement de spin des électrons dans les radicaux hydroxyle générés par les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en plus de l'effet de sélectivité de spin induit par chiralité, qui sont tous deux responsables des courants anodiques élevés d'environ  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Cette découverte ouvre la voie à une stratégie de conception rationnelle pour un matériau d'anode hautement actif, basée sur des éléments abondants de la Terre. Lorsqu'une anode composée de matériaux magnétiques ( $\text{NiZnFe}_4\text{O}_x$ ) est soumise à un champ magnétique modéré ( $\leq 450 \text{ mT}$ ), les densités de courant augmentent de plus de 100% (plus de  $100 \text{ mA/cm}^2$ ) [30]. Des résultats de recherche similaires ont été rapportés dans la réduction de l'oxygène (RRO), démontrant un processus RRO considérablement amélioré grâce à l'application d'un champ magnétique externe et à l'utilisation de matériaux magnétiques comme catalyseurs de cathode [32].

Les électro catalyseurs magnétiques ont également trouvé des applications dans la détection électrochimique. Par exemple, le  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNC}/\text{Cu}$ , préparé à partir de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnétiques, de nano cristaux de cellulose (CNC) et de nanoparticules de Cu, a été utilisé pour modifier une électrode en graphite imprimé sur écran, facilitant ainsi l'analyse de la concentration de venlafaxine [33]. Les résultats expérimentaux ont révélé une plage dynamique linéaire de 0,05 à 600,0  $\mu\text{M}$  et une limite de détection de 0,01  $\mu\text{M}$ , ce qui suggère que le capteur présente de bonnes performances pour la détection électrochimique de la venlafaxine. De plus, le catalyseur magnétique peut être facilement récupéré du mélange réactionnel à l'aide d'un champ magnétique externe, ce qui ouvre la voie au développement de capteurs électrochimiques sélectifs, faciles à utiliser et précis pour identifier des produits chimiques spécifiques.

### **1.3.2. Applications dans la synthèse de produits chimiques**

#### **1.3.2.1 Hydrogénation/Déshydrogénation catalytique**

La valorisation catalytique des composés plateformes dérivés de la biomasse en carburants et produits chimiques à haute valeur ajoutée est de plus en plus attrayante car la biomasse est une ressource durable et renouvelable en carbone organique, généralement considérée comme un substitut prometteur aux ressources fossiles non renouvelables pour la production de produits chimiques et de carburants [34]. Le furfural (FF), obtenu par hydrolyse catalysée par un acide et déshydratation du lignocellulose, est un composé plateforme important en raison de sa structure moléculaire hautement fonctionnalisée [35]. Le FF peut être utilisé comme matière première pour la synthèse de l'alcool furfurylique (FAOL), largement utilisé dans la synthèse de produits chimiques fins tels que les résines, les fibres, etc. Étant donné que l'utilisation de  $\text{H}_2$  comme donneur d'H augmente les coûts, les alcools et l'acide formique

ont été proposés comme donneurs d'H dans la méthode d'hydrogénation par transfert catalytique (CTH). Préparés par la méthode de Co précipitation, les catalyseurs bi fonctionnels acide/base Al-Zr@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont montré un rendement élevé en FAOL (90,5%) lors de l'hydrogénation du FF par CTH [35]. Ce catalyseur magnétique peut être facilement récupéré par un aimant externe et réutilisé pendant au moins cinq cycles réactionnels consécutifs sans baisse significative de l'activité catalytique.

Le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C synthétisé par la méthode solvothermale avec du glucose a été utilisé pour l'hydrogénation du FF avec de l'isopropanol comme donneur d'H, permettant d'atteindre une conversion de 93,6% du FF et un rendement de 98,9% en FAOL (200 °C, 4 h) [36].

### **1.3.2.2 Oxydation catalytique**

L'oxydation et l'époxy dation des oléfines constituent une classe de réactions essentielles permettant de produire divers produits chimiques fins et intermédiaires importants, suscitant un vif intérêt dans la recherche universitaire et l'industrie [37]. Pour l'oxydation des oléfines (styrène) en acide benzoïque, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été utilisé comme support pour la fabrication d'un catalyseur d'oxydation recyclable, qui a présenté une perte d'activité négligeable et une sélectivité élevée sur plusieurs cycles successifs [38].

Les nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supportées sur des nanotubes de carbone à paroi multiple (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNT) ont montré des performances remarquables dans l'aqua thermolyse catalytique du pétrole brut lourd asphaltique. Le cycle redox des espèces Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> au sein des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a permis d'améliorer considérablement l'oxydation des molécules d'hydrocarbures, ce qui favorise la valorisation du pétrole brut asphaltique en réduisant sa viscosité. Cette technique présente l'avantage d'être peu coûteuse en termes de préparation et de récupération du catalyseur, offrant une opportunité potentielle pour l'exploitation industrielle du pétrole lourd [39].

### **1.3.3. Applications dans la synthèse catalytique du biodiesel**

Le biodiesel, en tant que source d'énergie renouvelable, suscite un intérêt croissant en raison de son potentiel de substitution aux énergies fossiles actuellement utilisées. Cela s'explique par la nature non renouvelable et l'épuisement rapide des énergies fossiles, ainsi que par les avantages distincts du biodiesel : non toxique, indice de cétane élevé, biodégradable, renouvelable et à faibles émissions [40].

La synthèse du biodiesel est normalement réalisée par transestérification de triglycérides (huiles végétales ou graisses animales) et d'alcools (méthanol ou éthanol) catalysée par des bases. Les catalyseurs à base homogène, tels que les alcoxydes, carbonates ou hydroxydes de sodium ou de potassium, sont conventionnellement utilisés en raison de leur activité catalytique élevée [41].

Néanmoins, les inconvénients des catalyseurs alcalins homogènes, tels que leur non récupération et la production d'eaux usées abondantes lors des processus de neutralisation et de séparation, constituent des obstacles majeurs à l'application industrielle de ces

catalyseurs. Par conséquent, plusieurs catalyseurs hétérogènes à base ont été étudiés pour les processus de Trans estérification.

Parmi ces recherches, les catalyseurs à base hétérogène magnétiques ont suscité un intérêt important en raison de leurs avantages : respectueux de l'environnement, facilité de séparation par aimant et recyclable pratique, ce qui évite le lixiviation des composants du catalyseur dans le mélange réactionnel liquide lors de la filtration et de la centrifugation traditionnelles. Xie et al. ont développé un catalyseur solide magnétiquement recyclable en réticulant du silicate de sodium sur des composites cœur-coque  $Fe_3O_4/MCM-41$ . Ce catalyseur a présenté une conversion de 99,2% d'huile de soja en 8 h avec un rapport molaire méthanol/huile de 25:1 et une charge de catalyseur de 3 % en poids. Le catalyseur peut être facilement récupéré et réutilisé cinq fois sans perte de masse apparente, et conserve plus de 80 % de son activité catalytique [42].

Li et al. ont synthétisé du  $CaO@Fe_3O_4$  avec du MIL-100(Fe) et de l'acétate de calcium, présentant une bonne activité et une bonne recyclable dans la production de biodiesel à partir d'huile de palme et de méthanol [43].

### **1.3.4. Applications en Biocatalyse**

#### **1.3.4.1. Applications de la catalyse enzymatique biologique**

En raison de leurs avantages uniques tels que leur faible toxicité, des conditions de réaction douces et une spécificité de réaction élevée, les enzymes ont été utilisées en biotechnologie, dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique [45]. Cependant, l'application industrielle extensive d'enzymes libres reste limitée par leurs défauts intrinsèques liés à l'instabilité pendant le stockage, la vulnérabilité à l'inactivation et l'absence de recyclable [46]. Ainsi, l'immobilisation d'enzymes sur un support magnétique récupérable à base de  $Fe_3O_4$  offrant une activité et une stabilité améliorées a attiré une attention considérable. L'introduction de matériaux magnétiques à base de  $Fe_3O_4$  permet d'éliminer rapidement et facilement l'enzyme immobilisée de la solution de réaction à l'aide d'un aimant externe sans endommager le catalyseur. Cela offre un moyen idéal pour maintenir l'activité enzymatique et permettre une séparation rapide et facile des produits dans une réaction catalytique continue.

Dans une recherche récente, Ren et al. ont préparé des nano fleurs magnétiques de lipase  $Cu_3(PO_4)_2$  en utilisant de la lipase, du  $CuCl_2$ , des NPs de  $Fe_3O_4$  à fonction amine et une solution tamponnée au phosphate. Ce catalyseur a été appliqué à la biosynthèse sans solvant de l'acétate de benzyle à partir d'alcool benzylique et d'acétate de vinyle. La fonctionnalisation amine des NPs de  $Fe_3O_4$  est essentielle pour le greffage de la lipase par réticulation. Le catalyseur a présenté une meilleure stabilité thermique et au pH par rapport à la lipase libre (à 60 °C et pH 10,0). De plus, le catalyseur peut être rapidement séparé du système réactionnel sous un champ magnétique externe et conserve 57,78% du rendement initial après quatre cycles de catalyse consécutifs [47].

#### **1.3.4.2. Applications dans le traitement du cancer**

Le microenvironnement tumoral, possédant une acidité douce, une faible activité catalasique, une hypoxie et une concentration élevée en  $H_2O_2$  ( $\sim (50-100) \times 10^{-6} M$ ), n'est pas seulement propice au développement de la tumeur, conduisant finalement au cancer, mais crée également une "porte d'entrée" pour des traitements tumoraux efficaces et sélectifs, c'est-à-dire que l'apoptose in situ inhibe la tumeur en utilisant la réaction de Fenton ou des réactions de type Fenton pour produire des  $HO^\bullet$  sur les sites tumoraux [48], [49].

Un composite à base de deux nano-catalyseurs à auto-activation a été assemblé, comprenant des NPs de  $Fe_3O_4$  mimant la peroxydase au cœur et des AuNPs mimant la glucose oxydase à l'extérieur, situés dans du silicium méso-poreux à large ouverture, puis fonctionnalisés avec de l'acide hyaluronique ligand cellulaire, qui peut cibler spécifiquement les récepteurs de cellules tumorales particulières. En traitement, les AuNPs peuvent catalyser efficacement le glucose pour produire du  $H_2O_2$ , qui est ensuite catalysé de manière contiguë par les  $Fe_3O_4$  NPs et les AuNPs pour produire des  $HO^\bullet$  dans le microenvironnement tumoral, conduisant finalement à l'apoptose et à la mort de 53,21 % des cellules cancéreuses sans que la toxicité n'affecte les cellules saines. Cette stratégie de traitement par nanozyme composite, adoptant des réactions en cascade ROS à auto-activation, initie une médecine non toxique et non invasive basée sur la biocatalyse à l'échelle nanométrique [50].

### **I.4 Méthode de préparation magnétite**

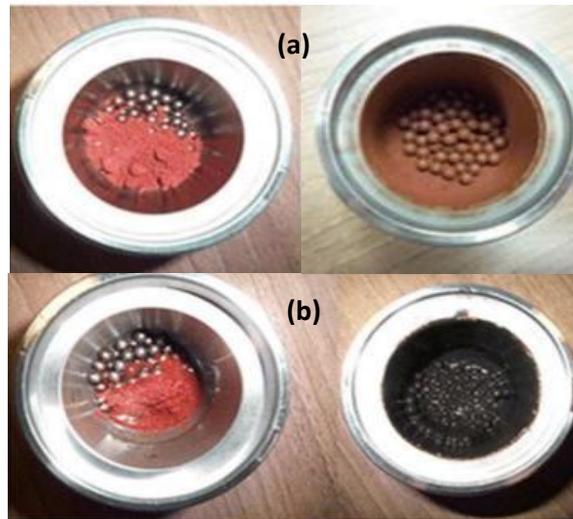
Les nanoparticules magnétiques sont couramment utilisées dans les matériaux composites et leur procédé de préparation se divise en deux étapes : la préparation de la magnétite elles-mêmes, suivie de la modification de leurs fonctions de surface. Parallèlement, il est possible d'obtenir des particules de tailles différentes en recourant à des méthodes variées. C'est principalement en ajustant les paramètres expérimentaux (comme le ratio de chaque élément, etc.) que l'on contrôle leur taille. Depuis la découverte des magnétite, l'innovation dans les méthodes de préparation et leurs domaines d'application constituent des sujets de recherche très actifs. Actuellement, les principales méthodes de préparation des nanoparticules magnétiques font appel à des procédés physiques, chimiques biologiques.

#### **I.4.1 Broyage par billes mécaniques**

La méthode de broyage par billes mécaniques peut être divisée en deux types : le broyage à billes ordinaire et le broyage à billes à haute énergie. En effet, Le broyage à billes ordinaire consiste à broyer les particules grossières de  $Fe_3O_4$  en particules ultrafines par l'impact entre les billes d'acier ou entre les billes d'acier et la paroi interne du réservoir de broyage du broyeur à billes. Par ailleurs, Le broyage à billes à haute énergie utilise un broyeur à billes à haute énergie pour réaliser l'alliage mécanique des matières premières et les synthétiser en ferrite de type nano-spinelle.

La méthode de broyage à billes mécaniques peut être subdivisée en une méthode sèche et une méthode humide. La méthode humide est un bon choix pour obtenir des particules cristallines présentant une aimantation élevée. Comme le montre la figure I.6, avant et après

le broyage pour les méthodes sèches et humides, respectivement. La méthode de broyage à billes est simple à utiliser, mais en raison de la granulométrie différente, les impuretés sont facilement introduites pendant le processus de préparation, et les effets mécaniques et chimiques peuvent provoquer l'amorphisation du cristal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Par conséquent, la méthode de broyage à billes mécanique ne convient pas à la préparation de cristaux de nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à morphologie différente.



**Figure I.6.** Vue des matériaux de broyage : **(a)** Avant et après broyage à sec. **(b)** Avant et après broyage humide.

### I.4.2 Méthode de Co-précipitation

La méthode la plus classique pour obtenir du  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est la co-précipitation. Cette méthode consiste à mélanger des ions ferriques et ferreux dans un rapport molaire 1:2 dans des solutions hautement basiques à température ambiante ou à température élevée. La taille et la forme des d'oxyde de fer dépendent du type de sel utilisé (tels que les chlorures, sulfates, nitrates, perchlorates, etc.), du rapport des ions ferriques et ferreux, de la température de réaction, de la valeur du pH, de la force ionique du média, et les autres paramètres de réaction (par exemple vitesse d'agitation, vitesse de chute de la solution basique). Cette méthode affecterait de manière critique les propriétés physiques et chimiques des particules d'oxyde de fer[51].

### I.4.3 Méthode hydrothermale

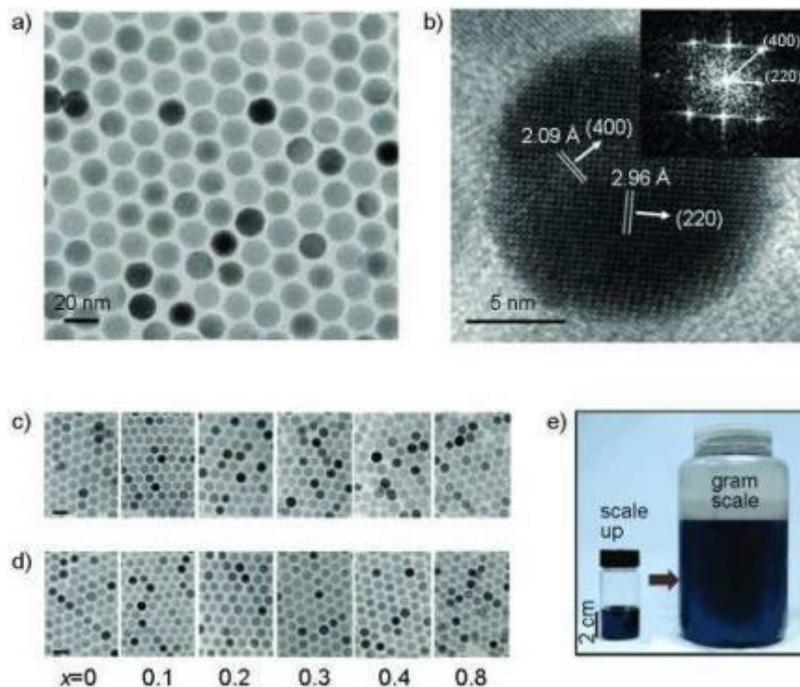
La méthode hydrothermale se réfère au milieu dans lequel une solution aqueuse est enfermée dans un réacteur spécialement scellé comme milieu réactionnel. En fixant des conditions externes, un environnement à haute température et haute pression est créé pour le réacteur, et les substances insolubles ou peu solubles sont dissoutes dans l'environnement. La réaction est recristallisée, puis séparée et traitée thermiquement pour obtenir des nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'utilisation de cette méthode pour la préparation de nanomatériaux magnétiques présente deux avantages. Premièrement, les propriétés magnétiques du produit peuvent être améliorées dans un environnement à haute température ; deuxièmement, la volatilisation de

chaque composant peut être réduite dans un environnement à haute pression, ce qui permet d'améliorer la pureté du produit et la protection de l'environnement.

La méthode hydrothermale se caractérise par une utilisation simple, des matières premières bon marché et une faible pollution. Une surface spécifique élevée et d'excellentes propriétés magnétiques à température ambiante. Yue Xu et al. ont synthétisé des nanoparticules de  $Fe_3O_4$  par une méthode hydrothermale simple. Les nanoparticules magnétiques de  $Fe_3O_4$  synthétisées par la méthode hydrothermale sont très efficaces pour l'application d'électrodes à base d'oxydes métalliques sur des super-condensateurs.

#### 1.4.1 Méthode de pyrolyse

La pyrolyse est également une méthode importante pour la préparation de produits magnétiques. Le processus principal de préparation consiste à décomposer thermiquement des composés métalliques à des températures très élevées, puis à oxyder le précurseur pour obtenir finalement l'oxyde de métal magnétique. Les oxydes magnétiques préparées par cette méthode sont uniformes, cristallines, isolées et présentent une susceptibilité magnétique à la saturation et une valeur de susceptibilité magnétique initiale élevées. Comme le montre la figure I.7, Cheon et al. ont utilisé du chlorure de métal et du tris-2,4-glutarate pour préparer le magnétite composites en présence d'oléylamine, d'acide oléique et d'éther d'acide oléique.



**Figure I. 7.** Image TEM image de magnétite a 15 nm de diamètre.

Andre Angermann et al. synthétisent des particules d'oxalate ferreux dihydraté par réaction de précipitation. Dans l'air, les particules d'oxalate ferreux dihydraté sont décomposées thermiquement pour obtenir un produit de réaction stable. La magnétite obtenue à 500 ou 700°C a une taille de nanoparticule comprise entre 35 et 55 nm. La morphologie des particules de magnétite est similaire à celle des cristaux d'oxalate ; on peut observer une poudre de

magnétite libre ou fortement agrégée. L'aimantation à saturation est plus faible que celle de la magnétite en vrac ; cependant, la force coercitive est plus importante pour les particules formant l'agrégat ayant un rapport d'aspect. Ryan Hufschmid et al. ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de fer super paramagnétiques monodisperses (SPION) par pyrolyse et ont évalué les avantages et les inconvénients de trois précurseurs courants contenant du fer dans différentes conditions de synthèse.

Par pyrolyse, Suk Fun Chin et ses collaborateurs ont réussi à synthétiser des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de différentes tailles moyennes par la méthode de décomposition thermique. Ils utilisent du polyéthylène oxyde (PEO), un solvant écologique, à la place des solvants organiques. Parmi ses fonctions, le PEO agit à la fois comme solvant et comme tensioactif, ce qui permet d'empêcher l'agglomération lors de la synthèse des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

# **CHAPITRE II :**

## **Partie Pratique**

Le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , communément appelé magnétite, est un oxyde de fer aux propriétés remarquables, telles que sa conductivité électrique, son magnétisme et sa réactivité chimique. Sa synthèse à partir de précurseurs frais présente un intérêt certain pour diverses applications, notamment dans le domaine de la catalyse, de l'enregistrement magnétique et du traitement des eaux

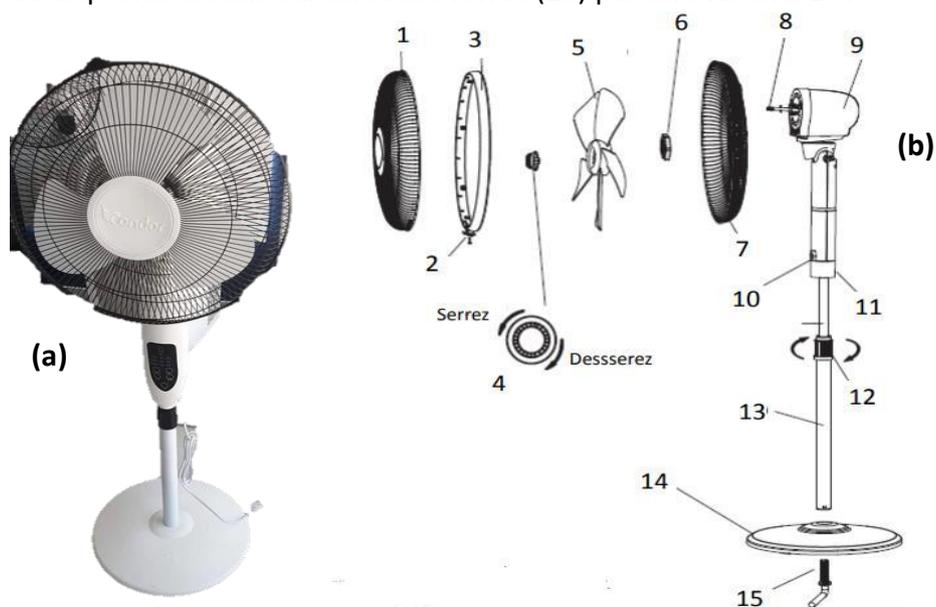
usées. Dans cette partie, nous présentons la synthèse et la caractérisation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par une méthode simple et efficace, en utilisant des précurseurs frais et en évitant les procédés Fenton-like

## II. 1 synthèse et caractérisation de la magnétite

### II.1.1 Matériel et Méthodes

#### II.1.1.1 Réactif

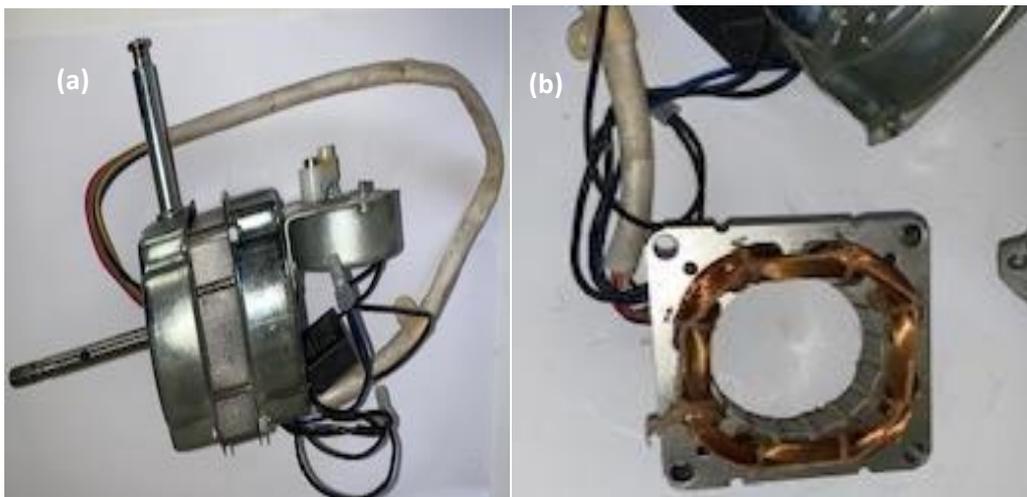
Le déchet métallique à valoriser a été récupéré à partir d'un transformateur de courant électrique. Cet équipement alimentant un moteur électrique d'un ventilateur de sol domestique usagé de marque condor (Figure 1-a). En effet, le ventilateur se compose, selon (figure 1-b), de deux grilles, une frontale (1) et une arrière (7), fixées par de petites vis de sécurité (2) à l'aide d'un crochet de fixation (3). La grille frontale est maintenue par un capuchon (4) fixé au centre de l'hélice (5). La grille arrière est également connectée à l'hélice au centre par un écrou de sécurité (6). L'ensemble des composants, allons de (1) a (7), est connecté, par un axe de rotation (8), à un moteur (9) fixé sur un support contenant un écran LED (10) permettant de commander le ventilateur. Cet arbre est fixé par une vis de serrage (11) attachée à un pied télescopique (13) ajustable grâce à un écrou de serrage (12). L'ensemble du dispositif est fixé sur une base ronde (15) par une vis en « L ».



Le moteur électrique en question (9) (Figure II.2-a), pesant environ 1244 g, est composé des éléments suivants :

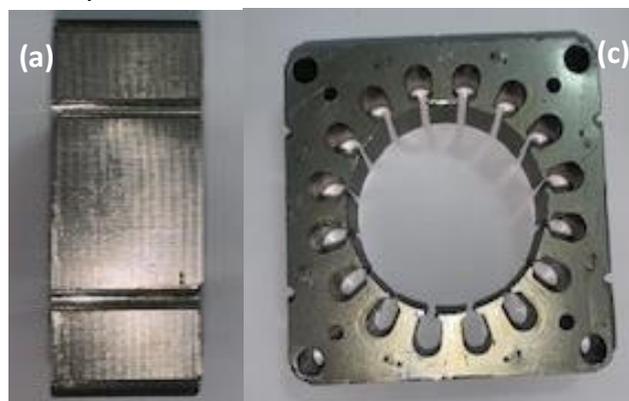
- Un arbre de rotation d'une longueur d'environ 75 mm et d'un diamètre d'environ 8 mm.
- Une tôle, en acier, d'une épaisseur d'environ 20 mm.
- Un câble de connexion en cuivre.

Selon la figure II.2-b, la tôle en acier renferme un condensateur constitué d'un empilement compacté de plaquettes de fer de haute pureté en forme carrée, enrobées de fils en cuivre.



**Figure II.2.** Le moteur électrique du ventilateur à plancher : **(a)** son aspect général et **(b)** sa composition.

L'empilement représenté par la figure II.2, est soigneusement compacté de plaquettes de fer forme carrée. Ces plaquettes sont arrangées de manière à maximiser la densité et la surface de contact, ce qui améliore l'efficacité du condensateur. Le fer de haute pureté utilisé pour ces plaquettes garantit une conductivité optimale et une réduction des pertes énergétiques, contribuant ainsi à la performance globale du moteur électrique. Dans la présente étude, ce dispositif est valorisé pour la synthèse la  $Fe_3O_4$ .



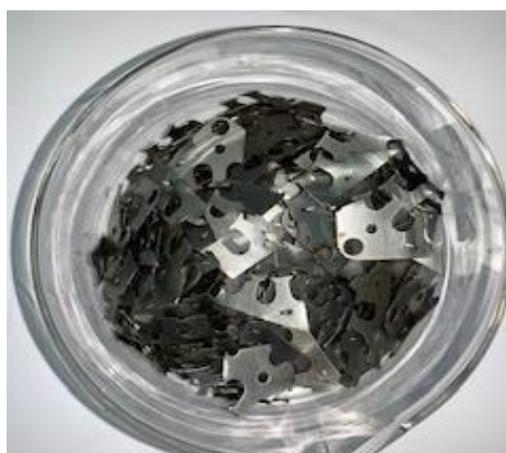
**Figure II.3.** Empilement de plaquette de fer : **(a)** vue de profile et **(b)** vue de face.

Cet empilement est détaché après plusieurs coups de marteau sur la partie latérale et la surface. L'application de ces coups de marteau vise à désolidariser les composants de l'empilement en exerçant une force directe. La figure II.3 illustre visuellement ce processus, mettant en évidence les points d'impact et les zones de séparation qui résultent de cette opération.



**Figure II.4.** Désolidarisations d'empilement de plaquette de fer : **(a)** vue de profile et **(b)** vue de face.

Le résultat de cette opération sont des plaquettes de fer carrée d'un épaisseur d'environ 1 mm. Ces dernières ont été coupées en petits morceaux pour faciliter leurs dissolutions dans les prochaines étapes.



**Figure II.5.** Coupeaux de fer obtenue à partir de plaquette de transformateur.

La totalité des solutions utilisées, au cours de cette étude, ont été préparées à partir d'eau distillée. Les différents réactifs employés ont été utilisés sans une purification préalable. Les produits chimiques, ainsi que leurs propriétés, utilisés pour la synthèse du sulfate de fer, chlorure du fer et la magnétite sont comme suit :

- Acide chlorhydrique (pureté : 36-38 % ; formule moléculaire : HCl ; masse molaire : 36,46 g mol<sup>-1</sup>, masse volumique : 1,19 g cm<sup>-3</sup>) : produit de SIGMA-ALDRICH.
- Acide sulfurique (pureté : 96-98 % ; formule moléculaire : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; masse molaire : 98,07 g mol<sup>-1</sup>, masse volumique : 1,8 g cm<sup>-3</sup>) : produit de SIGMA-ALDRICH ;

- Peroxyde d'hydrogène (pureté : 30%, formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , masse moléculaire :  $34 \text{ g mol}^{-1}$ ) : produit de SIGMA-ALDRICH ;
- Hydroxyde d'ammonium (pureté : 30-33% ; Formule moléculaire :  $\text{NH}_3, \text{nH}_2\text{O}$  ; masse molaire :  $35,04 \text{ g mol}^{-1}$ , masse volumique :  $0.88 \text{ g cm}^{-3}$ ) : produit de PANREAC ;
- Sulfate de fer heptahydrate (Formule moléculaire :  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; masse molaire :  $278.01 \text{ g mol}^{-1}$ ) : produit de BIOCHEM.
- Chlorure ferrique (Formule moléculaire :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{nH}_2\text{O}$  ; masse molaire :  $270.30 \text{ g mol}^{-1}$ ) : produit de BIOCHEM.

## II.2. Synthèse de précurseurs

### II.2.1 Synthèse sulfate de ferreux

La préparation du sulfate ferreux s'accomplit par le traitement du fer avec de l'acide sulfurique dilué, suivie d'une série de procédures méticuleuses. Initialement, 20 g de fer est délicatement introduit dans un bécher, de capacité de 1000 ml, contenant une solution d'acide sulfurique dilué dans l'eau distillée, dans un rapport de 1:15 en faveur de l'eau distillée (soit 300 ml d'eau distillée et 20 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Cette étape est réalisée avec précaution pour éviter les éclaboussures et les réactions indésirables (Figure II.6 (a)).



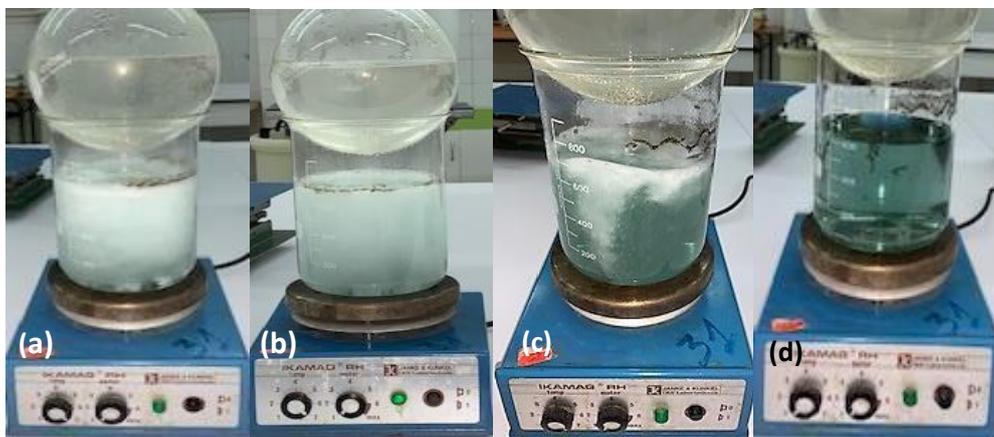
**Figure II.6.** Procédure de synthèse de  $\text{FeSO}_2$  : **(a)** initiation de la réaction, **(b)** chauffage de la réaction et **(c)** formation de bulles d'hydrogène.

Les morceaux de fer se dissolvent dans le milieu acide, éventuellement avec une application de chaleur, grâce à une plaque chauffante de la marque IKAMAG, pour accélérer le processus de dissolution [Figure II.6 (b)]. L'enclenchement de la réaction peut être vérifié par la formation des bulles d'hydrogène à la surface des morceaux de fer [Figure II.6 (c)]. En effet, à mesure que le fer se dissout dans la solution diluée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le sulfate de fer et le gaz d'hydrogène se forment (Eq II.1).



Le mélange est soigneusement agité à l'aide d'une baguette en verre pour assurer une homogénéité adéquate. Cette agitation favorise le contact entre les molécules réactives, accélérant ainsi la progression de la réaction. La formation d' $H_2$  devient de plus en plus violente au fur et à mesure que la réaction progresse. La disposition d'un ballon rempli d'eau froide permet de condenser les vapeurs de l' $H_2$ .

Après un certain temps, un changement de couleur est perceptible : la solution passe d'une teinte transparente ou légèrement verdâtre à une couleur très verte caractéristique du sulfate de fer. Ce changement de couleur est un indicateur visuel important de la formation du produit souhaité.



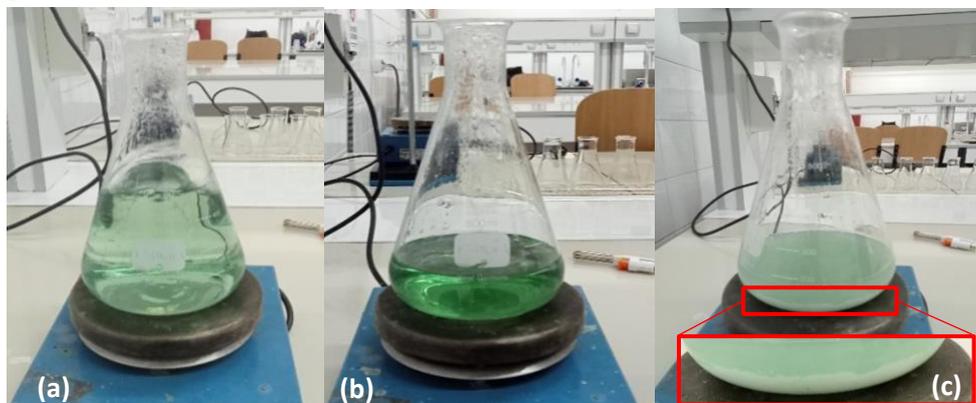
**Figure II.7.** Dissolution du fer dans la solution diluée en  $H_2SO_4$ , après (a) 10 min, (b) 80 min, (c) 140 et (d) 160 min d'ébullition.

À l'issue de deux heures et 40 min d'ébullition, la solution est considérée prête pour la phase ultérieure du processus. Suite à un refroidissement à température ambiante, la solution est soumise à une filtration minutieuse afin d'éliminer toute impureté (Figure II.8).



**Figure II.8.** Filtration de la solution de  $FeSO_4$ .

Enfin, la solution filtrée contenant le sulfate de fer est transférée dans erlenmeyer pour le l'évaporation, où elle est soumise à une source de chaleur par la même plaque (Figure II.9-a). La solution commence à s'évaporer jusqu'à la formation des cristaux (Figure II.9-b).de sulfate de fer (Figure II.9-c).

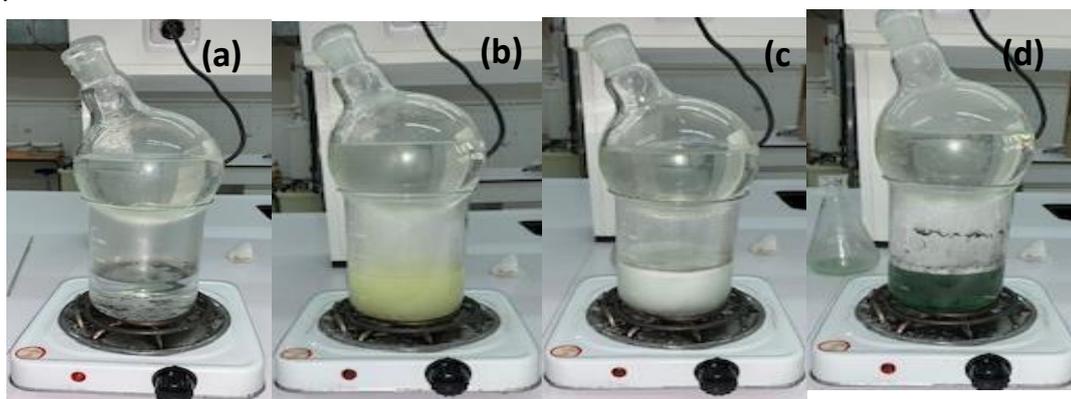


**Figure II.9.** Processus de Evaporation la solution de  $\text{FeSO}_4$ , incluant : **(a)** évolution de la solution, **(b)** évaporation de la solution et **(c)** formation des cristaux de  $\text{FeSO}_4$ .

Enfin, les cristaux de sulfate de fer sont séparés et transférés dans un récipient approprié puis placé dans une étuve a  $90^\circ\text{C}$  pour toute  $24^\circ\text{C}$ . Ensuite, elles sont placées dans flacon étiquetée avec la date de préparation.

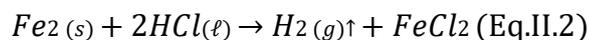
### II.2.2 Synthèse Chlorure ferrique

Dans un bécher de 1000 ml, 200 mL (HCl) concentré sont diluée dans 200 mL d'eau distillée. Ensuite, 40 g de morceaux de fer sont ajouté à la solution de HCL diluée. Il est attendu que l'acide initie le processus de dissolution du fer. Cependant, afin d'accélérer le processus de dissolution, il impératif d'avoir recourir à l'application de chaleur sur le mélange. Pour cela, le mélange est placé sur une plaque chauffante de la marque HOT Plate. Par ailleurs, un ballon de fond rond contenant de l'eau froide est disposer au-dessus du bécher afin de ré-condenser les vapeurs.



**Figure II.10.** Dissolution de chlorure de fer dans une solution diluée d'HC après: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min (d) 1heur.

À cette étape, le fer réagit avec l'acide, générant du gaz hydrogène à la surface du fer et du chlorure de fer (II) (Eq.II.2). Ceci se traduit par la formation de bulle d'hydrogène sur la surface de l'hydrogène (Figure II.10-a).



La formation des bulles d'hydrogène devient de plus en plus violant après 10min de réaction (Figure II.10-c).. D'un autre côté, la formation de  $FeCl_2$  se manifeste par le changement de couleur de la solution. En effet, le couleur de la solution est complètement transparent au début de la réaction ((Figure II.10-a)). Au cours de l'achement de la réaction la couleur de solution passe un jaune très clair (Figure II.10-b)) qui s'accroît après 10 min de la réaction (Figure II.10-c) jusque qu'elle devient très verte a la fin de la réaction (Figure II.10-d). La variation de la couleur de jaune clair aux vert foncé est due à l'augmentation de la concentration de  $FeCl_2$  dans la solution.

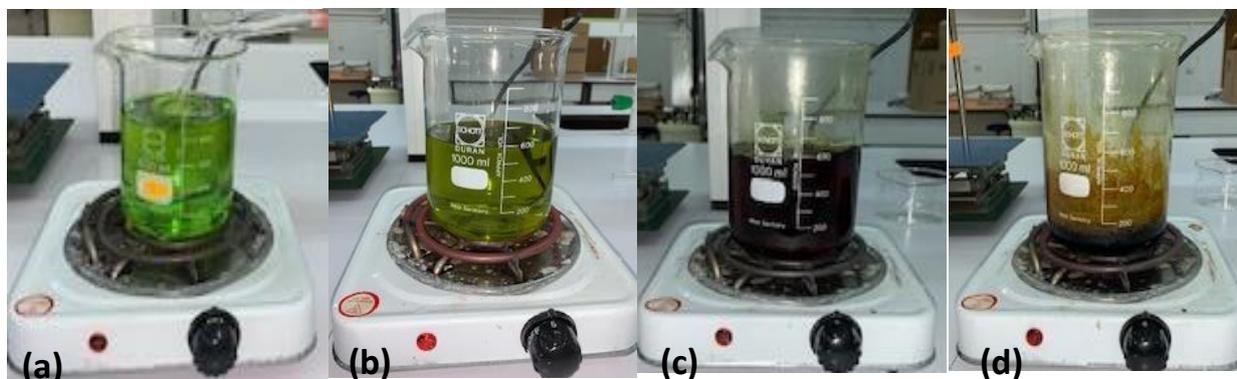
Une fois que le fer est intégralement dissous, le chauffage est interrompu et la solution de  $FeCl_2$  est laisser refroidir jusqu'à 25°C. à ce stade, une formation de couche de brulées est observée sur la surface de la solution de  $FeCl_2$  est sur la paroi latérale du bécher (Figure II. 11-a). La solution est filtré sur papier filtre qui retient ces impuretés. Une solution verte très claire est retenu dans l'erlenmeyer (Figure II. 11-b).



**Figure II.11.** Séparation de la solution de  $FeSO_4$  (a) refroidissement de la solution du  $FeSO_4$  et (b) filtration de la solution de chlorure de fer.

La solution filtré est remise, une deuxième fois, sur la plaque chauffante. Ensuite, 2 mL progressivement de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) à une concentration de 2mM en remuant vigoureusement. Cette opération est réalisée par goutte à goutte, car le mélange a tendance à générer une élévation de température significative. En cas de surchauffe, il convient de ralentir le processus et d'attendre que le système refroidisse avant de poursuivre l'ajout du reste de peroxyde. Ce processus consiste à oxyder  $FeCl_2$  pour former du  $FeCl_3$  (Eq.II.3).  $2FeCl_2 + H_2O_{2(l)} + 2HCl_{(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 2FeCl_3$  (Eq.II.3)

Cette fois, la formation de  $\text{FeCl}_3$  se manifeste par le changement de la couleur verte qui caractérise la solution de  $\text{FeCl}_2$  en marron claire. Cette couleur devient de plus en plus foncée à mesure que l' $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté en raison de l'augmentation de la formation  $\text{FeCl}_3$ .



**Figure II.12.** Processus de la formation de  $\text{FeCl}_3$  : (a) ajout de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  (0 min), (b) après 10 min, (c) 20 min et (d) 90 min.

L'évaporateur de mélange permet obtenir des cristaux de  $\text{FeCl}_3$ . Cette dernière sont récupérés dans un cristalliseur est laisser sécher dans une étuve de marque MEMMERT, portée à  $90^\circ\text{C}$ .

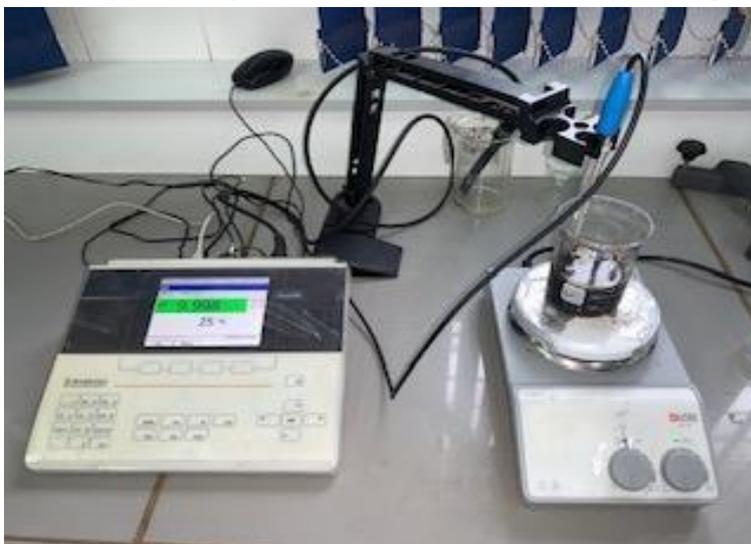


**Figure II.13.** Formation de cristaux de  $\text{FeCl}_3$ .

### III.3 Synthèse de la magnétite

Le procédé de synthèse commence par la dissolution minutieuse de 0,464 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,2 M) et de 1,436 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 ml d'eau distillée. La solution ainsi obtenue est placée dans un agitateur magnétique, de marque DWB, réglé à une vitesse de  $300 \text{ tr min}^{-1}$  pour assurer une distribution homogène des réactifs.

Ensuite, une solution ammoniacale (1 M) est ajoutée goutte à goutte avec une grande précision jusqu'à l'obtention de pH de 11. Le pH de la solution est contrôlé grâce à un pH de la marque SI ANALYTICS. Ce processus est crucial pour garantir la précipitation optimale des composés désirés. Le dispositif expérimental utilisé est illustré par la figure II.14.



**Figure II.14.** Dispositif expérimental utilisé pour la préparation de la magnétite.

Après l'ajout de l'ammoniaque et l'ajustement de la vitesse d'agitation, la solution réactionnelle forme un précipité de couleur noire, indiquant la formation réussie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite), caractérisé par ses propriétés magnétiques distinctives. La solution contenant le précipité noir est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre pour séparer le solide du liquide.



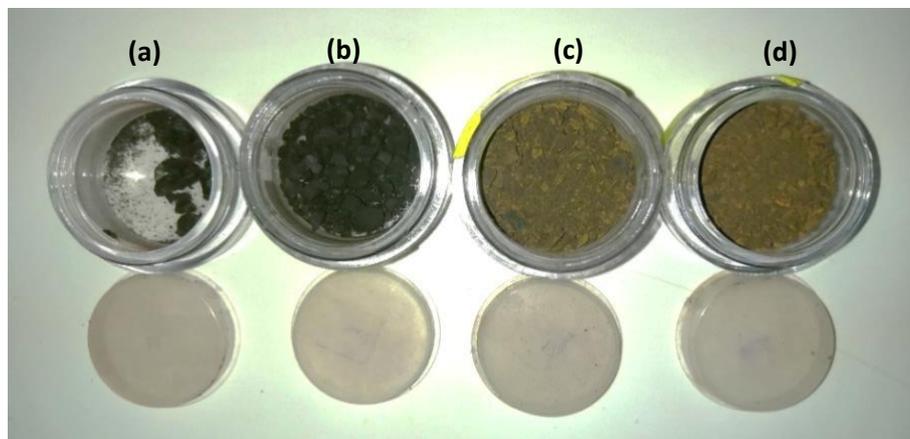
**Figure II.15.** Filtration de la magnétite.

Le précipité, toujours de couleur noire, est ensuite transféré dans un four, de marque NABERTHERM, pour un séchage à  $152^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Ce traitement thermique est essentiel pour achever la transformation du précipité en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , stabilisant ses propriétés magnétiques et consolidant sa structure. La synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est répétée quatre fois en

variant l'origine des précurseurs. Ceci inclue la préparation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a partie de : (i)  $\text{FeSO}_4$  et  $\text{FeCl}_3$  commerciaux ; (ii)  $\text{FeSO}_4$  commercial et  $\text{FeCl}_3$  préparé ; (iii)  $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  commercial ; (iv)  $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  préparé. Les produits finals sont représentés par la figure II.17.



**Figure II.16.** Placement du a magnétite dans un four a 152°C.



**Figure II.17.** Échantillons de la magnétite préparés à partir de (a)  $\text{FeSO}_4$  et  $\text{FeCl}_3$  commerciaux ; (b)  $\text{FeSO}_4$  commercial et  $\text{FeCl}_3$  préparé ; (c)  $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  commercial ; (d)  $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  préparé.

## II. 2. Caractérisation des produits synthétisés

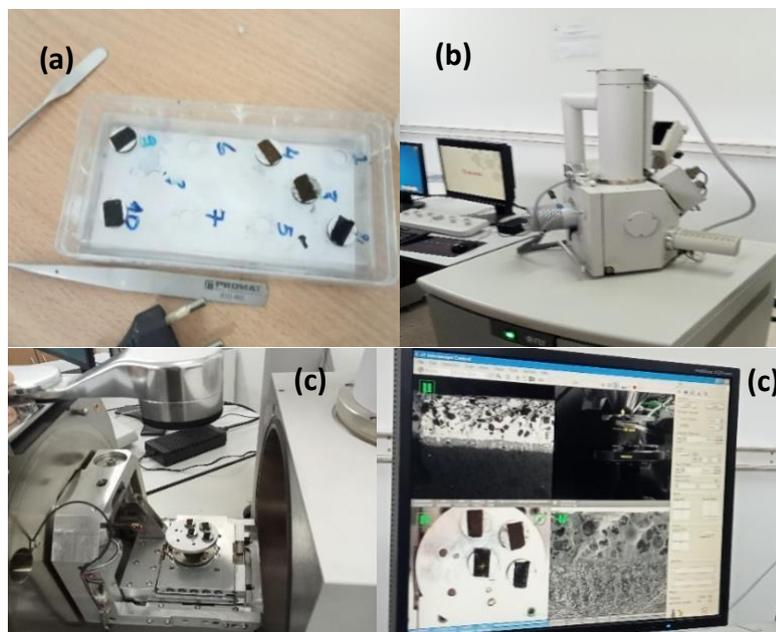
### II.2.1 Matériel et Méthodes

La morphologie de la surface des quatre produits synthétisé a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB) de la marque Quanta-210 (Figure II.18).



**Figure II.18.** Microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB).

Les quatre échantillons sont montés sur un support conducteur à l'aide d'un adhésif conducteur de carbone pour assurer une bonne conduction électrique (figure II.19-a). Les quatre échantillons sont placés, au même temps, dans la table Porte-Échantillon mobile posée dans la chambre à vide du microscope électronique à balayage. La mobilité de la table Porte Échantillon permet des déplacements précis en X, Y, Z ainsi qu'une rotation et une inclinaison pour examiner différentes parties de l'échantillon.



**Figure II.19.** Procédure de l'analyse des quatre échantillons par le MEB.

Le MEB est contrôlé par un micro-ordinateur comportant un logiciel permettant de régler les paramètres d'acquisition, de manipuler la table porte-échantillon et de capturer des images. Les images obtenues sont visualisées en temps réel sur l'écran et peuvent être analysées pour

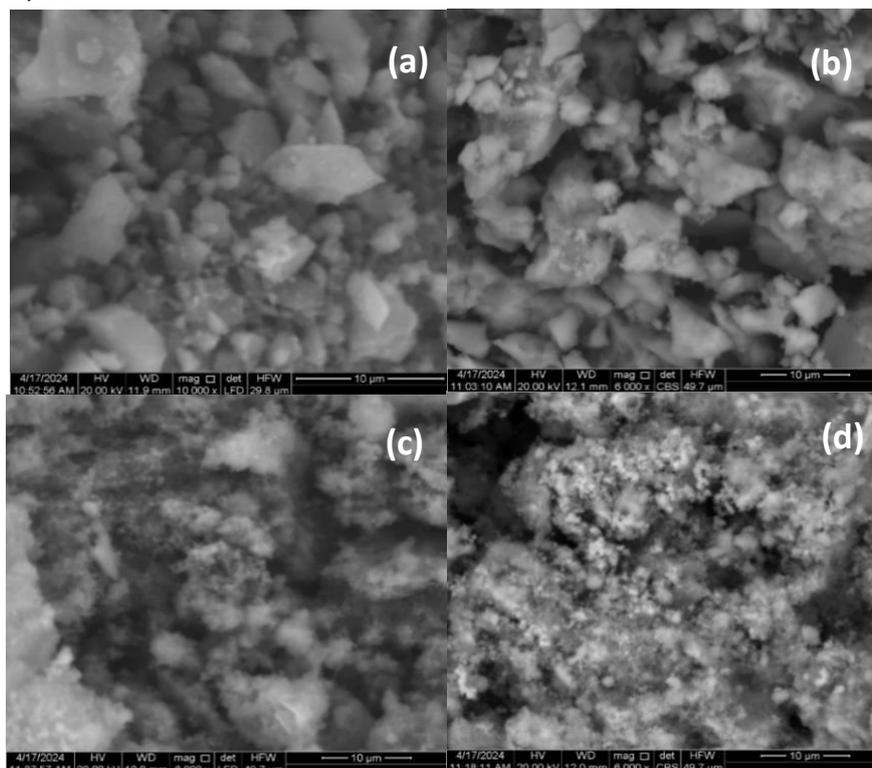
des mesures précises. Les conditions d'opération telles que la tension d'accélération, le courant du faisceau et la distance de travail sont optimisées pour obtenir une image de haute résolution.

Un détecteur par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) est couplé au MEB pour analyser la composition élémentaire de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, il provoque l'émission de rayons X caractéristiques de chaque élément présent. Le détecteur EDS collecte ces rayons X. Les rayons X émis sont analysés pour identifier les éléments présents et leur concentration relative dans les échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## II.2.2 Résultats et Discussions

### II.2.2.1 microscope électronique à balayage

Les micrographies MEB (Figure II.20) révèlent une nette différence d'agrégation des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  selon la nature des précurseurs utilisés. Les échantillons préparés à partir de précurseurs frais ( $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  préparé) présentent une agrégation significativement réduite par rapport à ceux synthétisés à partir de précurseurs commerciaux (Figure II.20-a).



**Figure II.20.** Image MEB de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  préparée à partir de : (a)  $\text{FeSO}_4$  et  $\text{FeCl}_3$  commerciaux ; (b)  $\text{FeSO}_4$  commercial et  $\text{FeCl}_3$  préparé ; (c)  $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  commercial ; (d)  $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  préparé.

De plus, il peut être tiré à partir de la comparaison de la figure II.20-b et la figure II.20-c que l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  préparé, par rapport au  $\text{FeSO}_2$  préparé, accentue la désagrégation des particules. Ceci suggère que  $\text{FeCl}_3$  préparé joue un rôle prépondérant dans ce phénomène. La

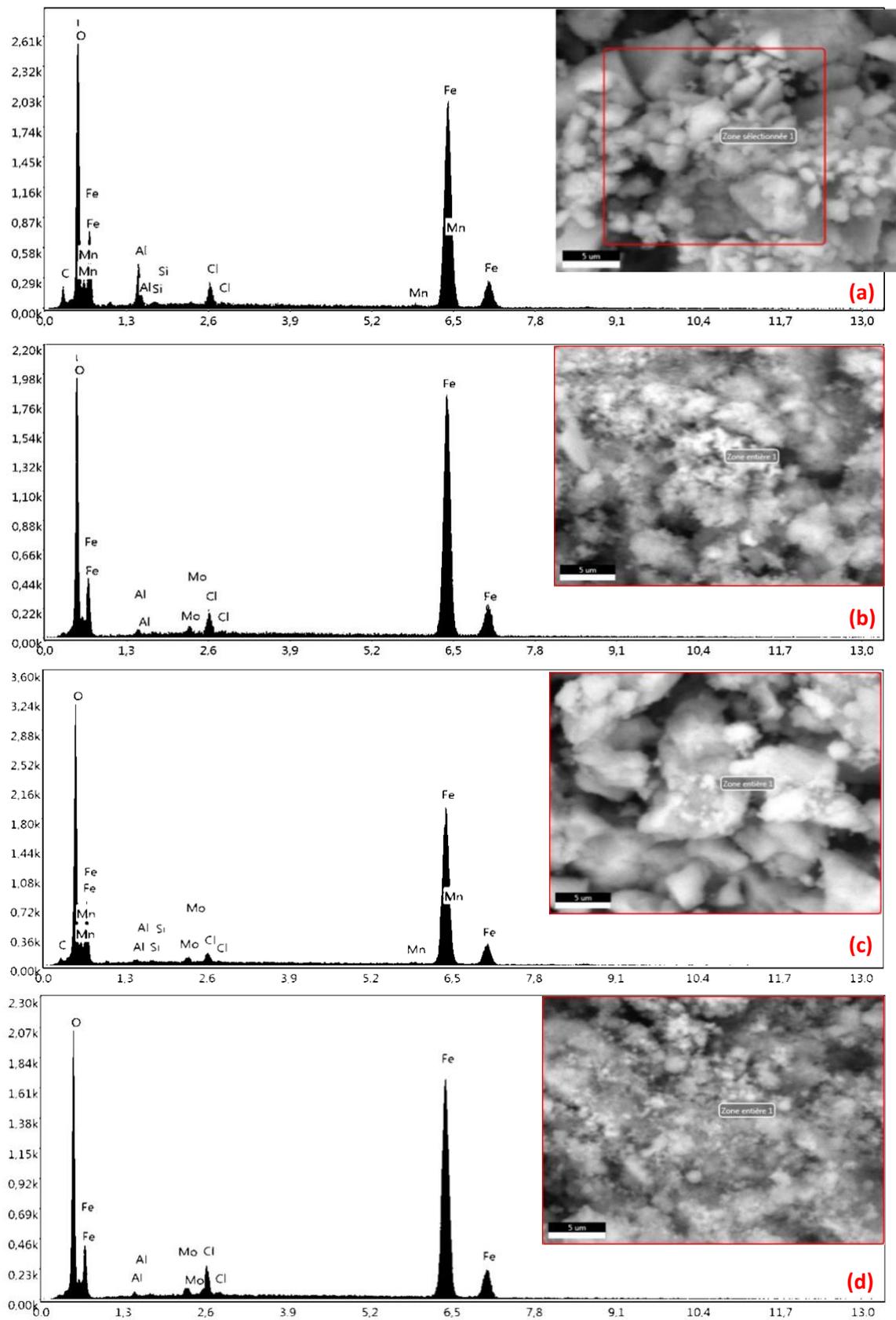
combinaison des deux précurseurs préparés optimise cette réduction d'agrégation. L'utilisation de précurseurs frais favorise une nucléation rapide et une croissance uniforme des particules, limitant ainsi les interactions secondaires entre les particules en croissance, ce qui explique la diminution de leur agrégation [52].

En effet, les précurseurs frais, plus réactifs, permettent une formation homogène de particules de taille plus uniforme et parfois plus petites par rapport à celles obtenues avec des précurseurs stockés sur une longue période [53]. De plus, les précurseurs frais sont moins susceptibles de contenir des impuretés ou des produits de dégradation issus du stockage. Cela conduit à une magnétite avec moins de défauts structuraux et une meilleure pureté cristalline, caractéristiques observées sur les images MEB par une surface plus lisse et une structure plus régulière.

Afin de confirmer la composition observée par d'autres techniques, une analyse EDS a été réalisée sur les quatre échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les résultats obtenus, présentés sous forme de spectres dans la Figure II.20 (Tableau II.1), et compilés dans un tableau récapitulatif des pourcentages en masse des éléments, apportent des informations précieuses sur la composition exacte des échantillons. De manière remarquable, l'analyse EDS révèle que le fer (Fe) et l'oxygène (O) sont les éléments les plus abondants dans les quatre échantillons, constituant la matrice principale du matériau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les pourcentages de fer varient entre 27,58 % et 42,29 % (Tableau II.1), indiquant une présence significative de cet élément. Les teneurs en oxygène, quant à elles, se révèlent relativement stables entre les échantillons, se situant autour de 50 à 58 % (Tableau II.1). Cette observation est en accord avec la formule chimique du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui indique un rapport Fe:O de 2:3.

Néanmoins, l'analyse EDS met également en lumière la présence d'impuretés dans tous les échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les spectres EDS présentent des pics d'intensité variable, indiquant la présence d'éléments étrangers qui ne font pas partie de la structure cristalline attendue du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les échantillons (a) et (c) semblent contenir principalement de la silice ( $\text{Si}^{2+}$ ), de l'aluminium ( $\text{Al}^{2+}$ ), du molybdène ( $\text{Mo}^{2+}$ ), du chlore ( $\text{Cl}^-$ ) et du manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ). La présence de ces impuretés peut avoir un impact significatif sur les propriétés physiques et chimiques du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Par exemple, la silice ( $\text{Si}^{2+}$ ) peut diminuer la conductivité électrique du matériau, tandis que le manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) est à l'origine de la modification de la couleur des échantillons, comme observé dans la Figure II.16.

L'analyse EDS suggère que les flacons de  $\text{FeSO}_4$  utilisés pour la synthèse du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  étaient les plus contaminés, car les échantillons (a) et (c) présentent une plus grande variété et des concentrations plus élevées d'impuretés. Les échantillons (b) et (d), en revanche, présentent des impuretés d'aluminium ( $\text{Al}^{2+}$ ), de molybdène ( $\text{Mo}^{2+}$ ) et de chlore ( $\text{Cl}^-$ ) uniquement, suggérant une contamination moins importante des réactifs utilisés dans leur synthèse.



**Figure II.21.** Spectres EDS du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> préparé à partir de : (a) Fe(II)<sub>C</sub>/ Fe(III)<sub>C</sub>, (b) Fe(II)<sub>C</sub>/ Fe(III)<sub>P</sub>, (c) Fe(II)<sub>P</sub>/ Fe(III)<sub>C</sub>, (d) Fe(II)<sub>P</sub>/ Fe(III)<sub>P</sub>.

**Tableau II.1. Composition élémentaire de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> préparé à partir de : (a) Fe(II)<sub>c</sub>/ Fe(III)<sub>c</sub>, (b) Fe(II)<sub>c</sub>/ Fe(III)<sub>p</sub>, (c) Fe(II)<sub>p</sub>/ Fe(III)<sub>c</sub>, (d) Fe(II)<sub>p</sub>/ Fe(III)<sub>p</sub>.**

Elément	% massique des éléments			
	(a)	(b)	(c)	(d)
C	14.33	-	8.62	-
O	50.90	51.95	58.53	53.25
Al	5.25	2.41	1.78	1.98
Si	0.55	-	0.69	-
Cl	1.15	1.89	0.75	2.75
Mn	0.25	-	0.31	-
Mo	-	1.46	0.98	1.78
Fe	27.58	42.29	28.32	40.25

### II.3 Réaction Fenton-like

L'activité catalytique du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtenu à partir d'un précurseur fraîchement préparé, sera investiguée dans le cadre d'une réaction d'oxydation de type Fenton pour l'élimination d'un composé organique. Le Vert de Malachite (VM) sera utilisé comme une molécule cible dans cette étude. L'impact de divers paramètres opératoires sur l'activité catalytique sera évalué, notamment la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ajoutée, la masse de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> employée et la température de réaction.

#### II.3.1 Appareils et Méthodes

##### II.3.1.1 Réactif

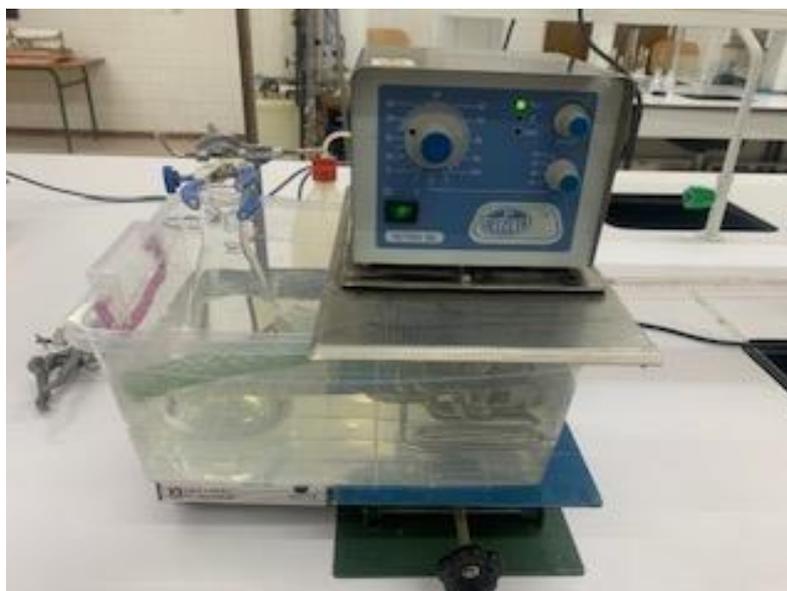
La totalité des solutions utilisées au cours de cette étude ont été préparées à partir d'eau distillée. Les différents réactifs employés ont été utilisés sans une purification préalable. Les différents produits utilisés dans le procédé Fenton-like sont :

- Vert de malachite (abréviation : VM ; formule moléculaire : C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub> ; masse moléculaire 364,911g mol<sup>-1</sup>) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Peroxyde d'hydrogène (pureté : 30%, formule moléculaire : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, masse moléculaire : 34 g mol<sup>-1</sup>) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Ammonium héptamolybdate tétrahydraté (pureté : 99%, formule moléculaire : (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O ; masse molaire : 1235,86 g mol<sup>-1</sup>) : produit d'Aldrich ;
- Iodure de potassium (pureté : 99%, formule moléculaire : KI ; masse molaire : 166 g mol<sup>-1</sup>) : produit de Riedel-De haem.

##### II.3.1.2 Procédures générales de procédés Fenton-like

Pour cette expérience, une solution mère de vert de malachite (VM) est préparée avec une concentration de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . À partir de cette solution mère, des solutions filles de concentrations de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  sont obtenues par dilutions successives.

Une solution fille de VM est d'abord introduite dans un réacteur fermé de 500 mL. La solution est ensuite soumise à une agitation vigoureuse pendant quelques minutes à l'aide de l'agitateur magnétique IKAMAG RH, afin de garantir une homogénéité parfaite de la solution. Une fois la solution homogène, une quantité déterminée de catalyseur est ajoutée au réacteur. Ensuite, un volume d'oxydant, préalablement choisi et préparé à la concentration désirée, est introduit dans le mélange. Ce mélange est maintenu en agitation constante à une vitesse de 100 tr/min, assurant une bonne dispersion des réactifs et une interaction optimale entre le VM, le catalyseur, et l'oxydant. La solution est maintenue à température ambiante, fixée à  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , grâce à un bain-marie. Ce bain-marie est constitué d'un bac en plastique rempli d'eau et équipé d'un thermoplongeur de marque TECTRON BIO, garantissant une régulation précise de la température. Pour stabiliser l'ensemble, le bain-marie est maintenu à niveau grâce à un élévateur (Figure II. 22).



**Figure II.22.** Dispositif expérimental de l'évaluation de l'activité catalytique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

La réaction d'oxydation commence dès l'introduction de l'oxydant. Pour suivre la cinétique de cette réaction, des échantillons de 2 mL sont prélevés à des intervalles de temps bien définis. Ces échantillons sont immédiatement mélangés avec 30  $\mu\text{L}$  de méthanol, agissant comme un piègeur des radicaux OH, afin d'arrêter la réaction et de stabiliser les composés pour l'analyse.

Le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , utilisé comme catalyseur, est séparé des échantillons par un aimant magnétique, facilitant ainsi l'analyse ultérieure des solutions. Les échantillons traités sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible (modèle UV-2600, Shimadzu) à une longueur d'onde de 648 nm, en utilisant une cuve en verre pour assurer des mesures précises et reproductibles. La valeur du pH des solutions est contrôlée au début et à la fin de chaque réaction à l'aide d'un

pH-mètre de marque Adwa-AD1030, afin de vérifier les conditions de réaction et leur constance.

### II.3.1.3 Suivre de la concentration de VM par la Méthode spectroscopique

La relation entre l'absorbance et l'intensité de la lumière est décrite par l'équation (Eq.II.4)[54], [55], [56]. Dans cette équation,  $I_0$  représente l'intensité de la lumière incidente, c'est-à-dire la lumière initiale qui frappe l'échantillon, tandis que  $I$  désigne l'intensité de la lumière transmise, c'est-à-dire la lumière qui a traversé l'échantillon.

$$A_{VM} = \log_{10} \times \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (Eq.II. 4)$$

L'absorbance de l'échantillon, notée  $A_{VM}$ , est directement proportionnelle à la concentration de la substance active, ici la VM, et cette relation est gouvernée par la loi de Beer-Lambert, représentée par l'équation (Eq.II.5)[57], [58]. Cette loi est la suivante :

$$A_{VM} = \varepsilon \times l \times C_{VM} \quad (Eq. II. 5)$$

où  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $L \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $C_{VM}$  est la concentration de la VM (en  $\text{mg L}^{-1}$ ), et  $l$  est la longueur de la cuve (habituellement 1 cm). Cette équation montre comment l'absorbance dépend à la fois de la nature de la substance (via  $\varepsilon$ ), de sa concentration, et de la distance parcourue par la lumière dans l'échantillon.

Les efficacités de décoloration (ED) sont déterminées à l'aide de l'équation (Eq.II.6)[59], [60], qui permet de quantifier la diminution de la concentration de la VM au fil du temps. Cette équation est formulée comme suit :

$$ED = \left[ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (Eq. II.6)$$

Où,  $C_0$  est la concentration initiale de la VM (en  $\text{mg L}^{-1}$ ) avant le traitement, et  $C_t$  est la concentration de la VM au temps  $t$  (en minutes). Cette formule exprime l'efficacité de décoloration en pourcentage, indiquant ainsi la proportion de la VM initiale qui a été éliminée au temps  $t$ .

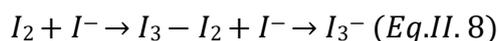
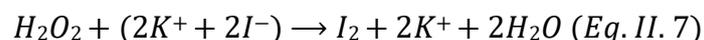
### II.3.1.4 Détermination la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$

La méthode iodométrique est utilisée pour déterminer la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [61], [62]. Cette méthode repose sur l'analyse d'un échantillon dans une cuve en verre, qui contient le 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20  $\mu\text{L}$  d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M).

Le rôle de l'heptamolybdate d'ammonium est d'agir comme un catalyseur, accélérant la réaction entre le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et les ions iodure ( $\text{I}^-$ ), et garantissant ainsi que

la réaction se déroule de manière complète et rapide. Le mélange est laissé au repos pendant 5 minutes avant de mesurer l'absorbance, assurant un temps de réaction suffisant entre les ions iodure et le  $H_2O_2$ .

La réaction chimique débute par l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène en présence d'heptamolybdate d'ammonium qui conduit à la formation de  $I_2$  (Eq.II.7). Ensuite, se produite se réagit, à son tour, pour former des ions tri-iodure  $I_3^-$  (Eq.II.8).

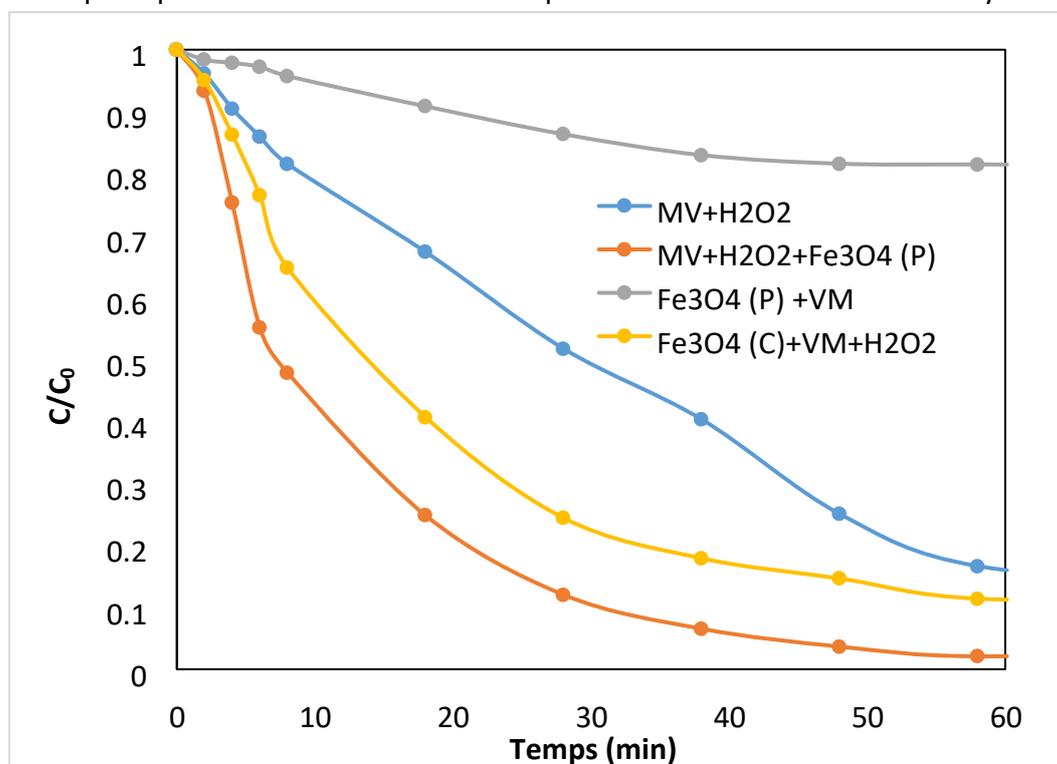


Les ions tri-iodure ( $I_3^-$ ) formés absorbent fortement à une longueur d'onde de 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). La mesure de cette absorbance est directement liée à la concentration de  $H_2O_2$  dans l'échantillon, permettant ainsi une quantification précise.

### II.3.2 Résultats et discussions

#### II.3.2.1 Evaluation de l'activité catalytique

Des expériences d'élimination de VM sont réalisées afin de déterminer l'activité catalytique de  $Fe_3O_4$  synthétisé à partir des précurseurs frais. Les résultats, illustrés par la figure (II.23), révèlent que, en absence de  $H_2O_2$ , 18.52 % du VM est éliminée après 60 min de réaction. Ce constat est principalement en raison de l'adsorption sur la surface du nano-catalyseur [63].

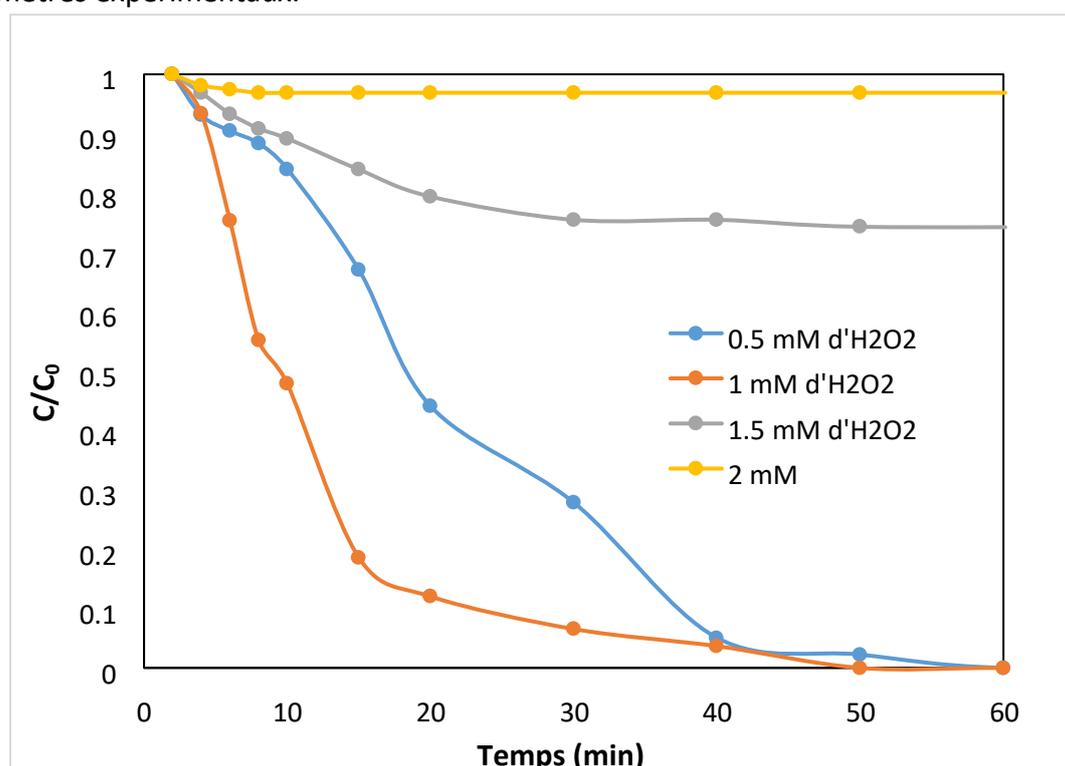


**Figure II.23.** Élimination de VM par :  $\text{H}_2\text{O}_2$  seul,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  frais seul,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  frais et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  commercial. ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ Mm}$ ,  $[\text{VM}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.07 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH naturel,  $V_{\text{Solution}} = 100 \text{ mL}$ ).

L'ajout de l'oxydant a permis de promouvoir l'efficacité d'élimination de VM à 83,33 % après 60 min de l'oxydation. Cependant, environ 97.90 % du VM ont été éliminés avec le système  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{frais})/\text{H}_2\text{O}_2$ . Ce résultat est imprévisible car le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  augmente le potentiel d'oxydation de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en le convertissant en  $\text{HO}^\bullet$  [64]. D'un autre côté, l'utilisation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  préparé partir des précurseurs préparés augmente l'émanation de VM de 10 % par rapport au  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisé à partir de précurseurs commerciaux. Ceci permet de dire que l'utilisation des précurseurs frais améliore la capacité catalytique de l' $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### II.3.2.2 Effet de la concentration de l' $\text{H}_2\text{O}_2$

Puisque la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  joue un rôle déterminant dans la génération de radicaux hydroxyles [65], elle affecte directement l'efficacité de l'élimination dans les réactions de type d'oxydation catalytique. Un ensemble d'expériences a été mené pour étudier l'impact de la dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur l'élimination du colorant VM. Les expérimentations ont été effectuées en faisant varier la dose de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 0,5 et 2 mM, tout en maintenant constants les paramètres expérimentaux.



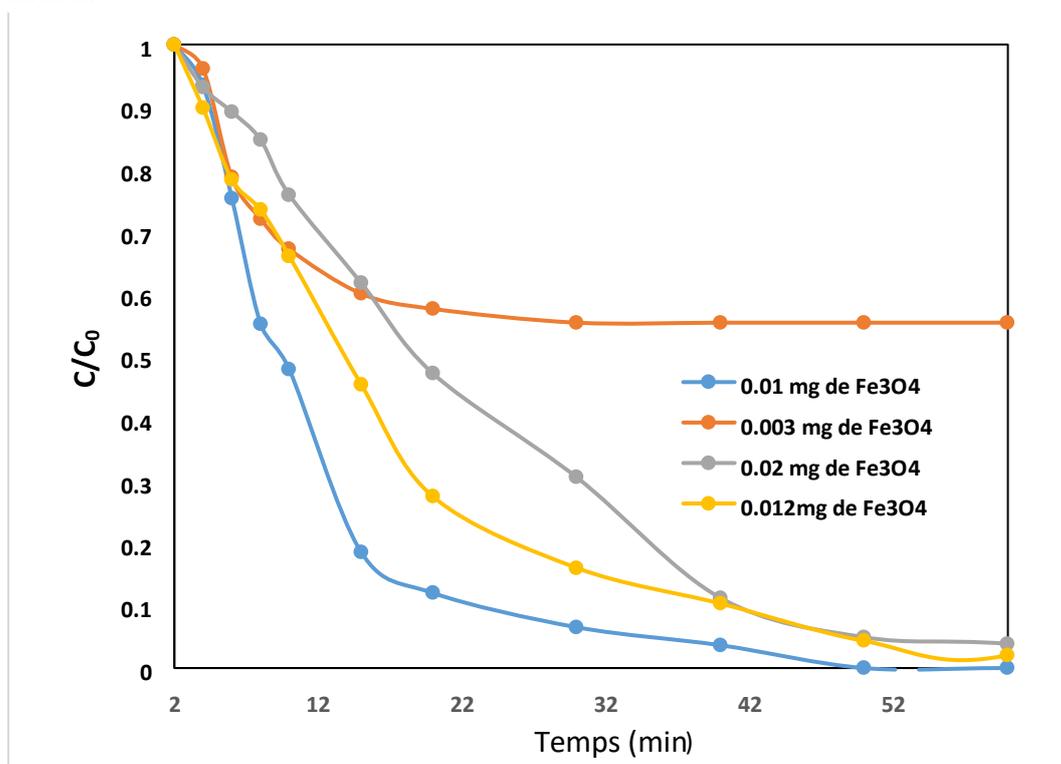
**Figure II.24.** Effet de variation de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  sur l'élimination de VM le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  frais. ( $[\text{VM}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.01 \text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH naturel,  $V_{\text{Solution}} = 100 \text{ mL}$ ).

Les résultats ont montré que, l'élimination du colorant augmentait avec l'augmentation de la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , comme illustré par la figure II. 24. Une dose de 1 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a permis

d'améliorer complètement le VM, après 50 min. Au-delà de cette quantité, l'amélioration VM due aux réactions parasites consommant les espèces oxydantes. Par conséquent, 1 mM a été déterminé comme étant la dose optimale de peroxyde pour les expériences de dégradation.

### II.3.2.3 Effet de la masse de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Une série d'expériences a été réalisée pour examiner le rôle de la quantité de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur l'élimination VM. La masse du catalyseur a été ajustée entre 0.003 et 0.02 mg tout en maintenant constants les conditions opératoires. Comme illustré dans la figure II.25, l'efficacité de dégradation a augmenté progressivement avec l'augmentation de la quantité de catalyseurs. Environ 42.41 % du VM a été éliminée avec 0,003 mg de catalyseurs après 20 min de l'oxydation. Après cette durée, La réaction s'est stabilisé cette valeur. Avec l'ajout de 0.01 mg, l'efficacité d'élimination s'est améliorée pour atteindre 78,67 % après 20 min d'oxydation.



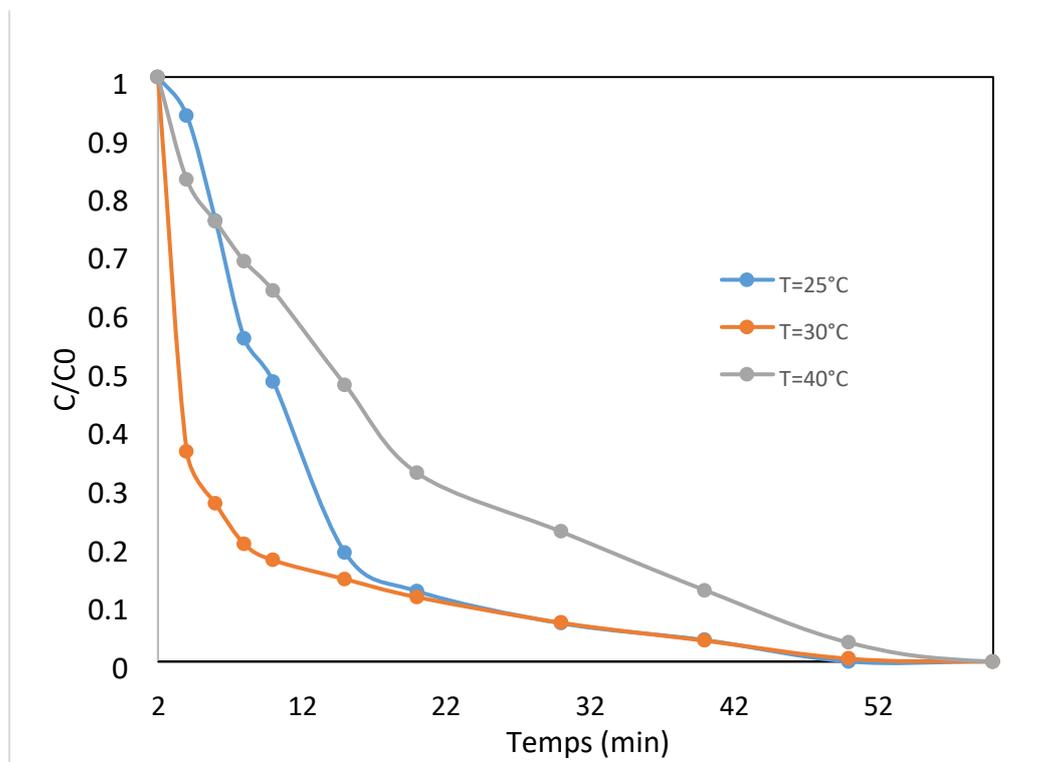
**Figure II.25.** Effet de variation de la masse du catalyseur sur l'élimination de VM le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  frais. ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ Mm}$ ,  $[\text{VM}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH naturel,  $V_{\text{Solution}} = 100 \text{ mL}$ ).

L'efficacité augmente à mesure que le temps de la réaction s'écroule pour attendre 100 % après 60 min. ceci s'explique par le fait qu'une quantité plus élevée de catalyseurs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entraîne une augmentation du nombre de sites d'adsorption, fournissant ainsi plus de sites actifs pour activer le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et générer davantage des  $\text{HO}^\bullet$  [57], [66], [67]. Cependant, une dimension significative est observée avec l'ajout de quantités supplémentaires, en raison de

l'autodestruction des  $\text{HO}^\bullet$  par le catalyseur [64]. Par conséquent, 0.01 mg a été déterminé comme la masse optimale du catalyseur.

### II.3.2.1 Effet de la température

Des études complémentaires ont été menées pour analyser l'effet de la température de réaction sur la dégradation du VM dans des conditions optimales de pH, de catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à trois températures différentes (25°C, 30°C et 40°C). Comme le montre la Figure II.26, l'augmentation de la température agit sur la cinétique plus rapide du VM. À 25°C et 30°C, environ 79,24 % et 82,67 % du VM ont éliminée dans les 8 premières minutes, respectivement.



**Figure II.26.** Effet de variation de la température du catalyseur sur l'élimination de VM le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  frais. ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ Mm}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.01 \text{ mg}$ ,  $[\text{VM}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH naturel,  $V_{\text{Solution}} = 100 \text{ mL}$ ).

En 20 minutes, environ 90 % du colorant a été éliminée aux mêmes températures élevées. Tandis qu'à une température de réaction de 40°C, seulement 31.55 % du colorant a été éliminé dans les 8 premières minutes et en 20 minutes, il est passé à 67,75 %. Cependant, à la fin des 60 minutes, le MV est totalement éliminé pour toutes les températures. L'élimination rapide initialement observée à des températures modérées (30 et 25°C) est principalement due à l'augmentation du taux  $\text{OH}^\bullet$  généré par le system oxydative. Une température plus élevée favorise la réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les ions ferriques/ferreux complexés ou non complexés

provenant des noyaux  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , augmentant ainsi le taux de production de radicaux hydroxyles [68], [69]. De plus, la collision entre le colorant VM et les radicaux hydroxyles augmente également avec la température, ce qui favorise une dégradation rapide [70] .

---

## Conclusion

Dans ce mémoire, nous nous concentrons sur la synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par une méthode de Co-précipitation, en utilisant des précurseurs frais, notamment : le sulfate de fer (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) et le chlorure fer (II) ( $\text{FeCl}_3$ ) et à l'évolution de son pouvoir catalytique. Les principaux résultats tirés sont :

- L'étude a démontré que la nature des précurseurs a une influence importante sur l'agrégation des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées par Co-précipitation. Les précurseurs frais ( $\text{FeSO}_4$  préparé et  $\text{FeCl}_3$  préparé) conduisent à une agrégation significativement réduite des particules par rapport aux précurseurs commerciaux, l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  préparé accentue la désagrégation des particules par rapport au  $\text{FeSO}_4$  préparé, et la combinaison des deux précurseurs préparés optimise la réduction d'agrégation. Le choix des précurseurs est donc un facteur crucial pour contrôler l'agrégation des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées par Co-précipitation, ce qui ouvre la voie à l'optimisation des propriétés de ces matériaux pour des applications spécifiques.
- L'analyse EDS confirme la composition majoritaire en Fe et O des échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conforme à la formule attendue. Cependant, des impuretés, telles que Si, Al, Mo, Cl et Mn, sont présentes dans tous les échantillons, suggérant une contamination des réactifs. Celle-ci est accentuée dans les échantillons préparés à partir des précurseurs commerciaux.
- L'évaluation du pouvoir catalytique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisé à base de précurseurs frais s'est montré supérieur à celui  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisé à base de précurseurs commerciaux. Cependant, le pouvoir catalytique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisé à base de précurseurs frais est maximale lorsqu'il est soumis aux conditions suivantes :  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ Mm}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.01 \text{ mg}$ ,  $[\text{VM}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH naturel,  $V_{\text{solution}} = 100 \text{ m L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Ce mémoire permet d'apporter une contribution significative à la compréhension des mécanismes de synthèse et de l'activité catalytique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les résultats obtenus permettront d'optimiser la synthèse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour obtenir des catalyseurs de haute performance et d'élargir son champ d'application dans divers domaines d'intérêt, notamment la catalyse hétérogène, la dépollution de l'environnement et le stockage d'énergie.

---

## Perspectives

L'étude présentée ouvre la voie à plusieurs perspectives intéressantes pour approfondir les connaissances sur les particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées par Co-précipitation :

- Explorer l'influence d'autres paramètres de synthèse, tels que le pH, la température et le rapport molaire des précurseurs, sur la morphologie et les propriétés des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- Étudier l'utilisation de différents agents surfactants ou stabilisants pour contrôler la croissance et l'agrégation des particules.
- Évaluer les propriétés magnétiques, électriques et catalytiques des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées par Co-précipitation et explorer leur potentiel d'application dans divers domaines, tels que le stockage d'énergie, la catalyse et la séparation magnétique.
- Développer des méthodes de synthèse en continu pour une production à grande échelle de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec des propriétés contrôlées
- Réaliser des analyses structurales plus détaillées, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer, pour mieux comprendre la structure cristalline et l'état d'oxydation du fer dans les particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- Étudier la stabilité des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans différentes conditions environnementales, telles que l'air, l'eau et les solutions acides ou basiques.

En explorant ces différentes perspectives, les chercheurs pourront approfondir leurs connaissances sur les particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées par Co-précipitation et développer de nouvelles applications prometteuses pour ces matériaux remarquables.

**Références bibliographique**

- [1] T. Fatmawati, M. Shiddiq, B. Armynah, et D. Tahir, « Synthesis Methods of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Biomedical Applications », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 46, n° 11, p. 2356-2366, 2023, doi: 10.1002/ceat.202200384.
- [2] M. Freshik et F. Asseid, « Comparative Study Between Hydrothermal And Co-Precipitation Methodes For The Synthesis Of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle », août 2019.
- [3] G. Antarnusa, P. D. Jayanti, Y. R. Denny, et A. Suherman, « Utilization of co-precipitation method on synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG with different concentrations of PEG for biosensor applications », *Materialia*, vol. 25, p. 101525, sept. 2022, doi: 10.1016/j.mtla.2022.101525.
- [4] R. Rahmawati *et al.*, « Synthesis of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles from Iron sands by Co - precipitation - Ultrasonic Irradiation Methods », in *Journal of Materials and Environmental Sciences*, janv. 2018, p. 155-160. doi: 10.26872/jmes.2018.9.1.19.
- [5] M. M. Ba-Abbad, A. Benamour, D. Ewis, A. W. Mohammad, et E. Mahmoudi, « Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Different Shapes Through a Co-Precipitation Method and Their Application », *JOM*, vol. 74, n° 9, p. 3531-3539, sept. 2022, doi: 10.1007/s11837022-05380-3.
- [6] R. J. Harrison, R. E. Dunin-Borkowski, et A. Putnis, « Direct Imaging of Nanoscale Magnetic Interactions in Minerals », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 99, n° 26, p. 16556-16561, 2002.
- [7] L. P. Fortin, « Avenues de synthèse d'un matériau magnétique multifonctionnel à des fins de catalyse hétérogène ».
- [8] S. A. Kulkarni, P. S. Sawadh, P. K. Palei, et K. K. Kokate, « Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 1, p. 1945-1949, janv. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.103.
- [9] S. A. Kulkarni, P. S. Sawadh, et P. K. Palei, « Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles », *J. Korean Chem. Soc.*, vol. 58, n° 1, p. 100-104, 2014, doi: 10.5012/jkcs.2014.58.1.100.
- [10] F. Horia, K. Easawi, R. Khalil, S. Abdallah, M. El-Mansy, et S. Negm, « Optical and Thermophysical Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 956, n° 1, p. 012016, oct. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/956/1/012016.

- 
- [11] Y. Yang, Y. Gu, H. Lin, B. Jie, Z. Zheng, et X. Zhang, « Bicarbonate-enhanced iron-based Prussian blue analogs catalyze the Fenton-like degradation of p-nitrophenol », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 608, p. 2884-2895, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.015.

- [12] N. Kurnaz Yetim, N. Aslan, et M. M. Koç, « Structural and catalytic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doped Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> novel magnetic nanocomposites: p-Nitrophenol case », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 5, p. 104258, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104258.
- [13] E. Hasanoğlu Özkan, N. Aslan, M. M. Koç, N. Kurnaz Yetim, et N. Sarı, « Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle decorated novel magnetic metal oxide micro composites for the catalytic degradation of 4-nitrophenol for wastewater cleaning applications », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, n° 2, p. 1039-1053, janv. 2022, doi: 10.1007/s10854-021-07376-2.
- [14] « Catalytic oxidation mechanism of AsH<sub>3</sub> over CuO@SiO<sub>2</sub> core-shell catalysts via experimental and theoretical studies - ScienceDirect ». Consulté le: 9 mai 2024. [En ligne].  
Disponible sur:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389422021124>
- [15] Y. Xie *et al.*, « Magnetic-field-assisted catalytic oxidation of arsine over Fe/HZSM-5 catalyst: Synergistic effect of Fe species and activated surface oxygen », *J. Clean. Prod.*, vol. 337, p. 130549, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130549.
- [16] N. Premalatha et L. R. Miranda, « A magnetic separable 3D hierarchical BiOI/rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for degradation of Rhodamine B under visible light: Kinetic studies and mechanism of degradation », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 276, p. 115576, févr. 2022, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115576.
- [17] P. Gao, Y. Song, M. Hao, A. Zhu, H. Yang, et S. Yang, « An effective and magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ZrO<sub>2</sub> catalyst for phenol degradation under neutral pH in the heterogeneous Fenton-like reaction », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 201, p. 238-243, août 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.03.017.
- [18] Z.-H. Xie *et al.*, « Effects of Molecular Structure on Organic Contaminants' Degradation Efficiency and Dominant ROS in the Advanced Oxidation Process with Multiple ROS », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, n° 12, p. 8784-8795, juin 2022, doi: 10.1021/acs.est.2c00464.
- [19] W. Wang, M. Chen, D. Wang, M. Yan, et Z. Liu, « Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: Catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates », *Sci. Total Environ.*, vol. 772, p. 145522, juin 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145522.
- [20] Y. Wang *et al.*, « A novel partially carbonized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PANI-p catalyst for tetracycline degradation via peroxymonosulfate activation », *Chem. Eng. J.*, vol. 451, p. 138655, janv. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.138655.

- [21] F. Zhang, X. Xue, X. Huang, et H. Yang, « Adsorption and heterogeneous Fenton catalytic performance for magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide aerogel », *J. Mater. Sci.*, vol. 55, n° 33, p. 15695-15708, nov. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-05159-4.
- [22] Z. Wen *et al.*, « Simultaneous oxidation and immobilization of arsenite from water by nanosized magnetic mesoporous iron manganese bimetal oxides (Nanosized-MMIM): Synergistic effect and interface catalysis », *Chem. Eng. J.*, vol. 391, p. 123578, juill. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123578.
- [23] X. Li *et al.*, « Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods », *Chem. Eng. J.*, vol. 379, p. 122324, janv. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122324.
- [24] T. Bao *et al.*, « Simultaneous adsorption and degradation of bisphenol A on magnetic illite clay composite: Eco-friendly preparation, characterizations, and catalytic mechanism », *J. Clean. Prod.*, vol. 287, p. 125068, mars 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125068.
- [25] G. Ye *et al.*, « Magnetic sludge-based biochar derived from Fenton sludge as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degrading Methylene blue », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, n° 2, p. 107242, avr. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107242.
- [26] X. Pan *et al.*, « Mussel-inspired magnetic pullulan hydrogels for enhancing catalytic degradation of antibiotics from biomedical wastewater », *Chem. Eng. J.*, vol. 409, p. 128203, avr. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128203.
- [27] D. Tian *et al.*, « Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: From basic catalyst design principles to novel enhancement strategies », *Chem. Eng. J.*, vol. 428, p. 131166, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131166.
- [28] M. Cheng *et al.*, « Prussian blue analogue derived magnetic Cu-Fe oxide as a recyclable photo-Fenton catalyst for the efficient removal of sulfamethazine at near neutral pH values », *Chem. Eng. J.*, vol. 362, p. 865-876, avr. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.101.
- [29] H. Huang, T. Guo, K. Wang, Y. Li, et G. Zhang, « Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water », *Sci. Total Environ.*, vol. 758, p. 143957, mars 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143957.
- [30] F. A. Garcés-Pineda, M. Blasco-Ahicart, D. Nieto-Castro, N. López, et J. R. GalánMascarós, « Direct magnetic enhancement of electrocatalytic water oxidation in

- alkaline media », *Nat. Energy*, vol. 4, n° 6, p. 519-525, juin 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0404-4.
- [31] E. Torun, C. M. Fang, G. A. de Wijs, et R. A. de Groot, « Role of Magnetism in Catalysis: RuO<sub>2</sub> (110) Surface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 12, p. 6353-6357, mars 2013, doi: 10.1021/jp4020367.
- [32] W. Zhang, K. Banerjee-Ghosh, F. Tassinari, et R. Naaman, « Enhanced Electrochemical Water Splitting with Chiral Molecule-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 10, p. 2308-2313, oct. 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b01454.
- [33] M. A. Khalilzadeh, S. Tajik, H. Beitollahi, et R. A. Venditti, « Green Synthesis of Magnetic Nanocomposite with Iron Oxide Deposited on Cellulose Nanocrystals with Copper (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNC/Cu): Investigation of Catalytic Activity for the Development of a Venlafaxine Electrochemical Sensor », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n° 10, p. 4219-4228, mars 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b06214.
- [34] A. Bohre, A. Modak, V. Chourasia, P. Ram Jadhao, K. Sharma, et K. Kishore Pant, « Recent advances in supported ionic liquid catalysts for sustainable biomass valorisation to high-value chemicals and fuels », *Chem. Eng. J.*, vol. 450, p. 138032, déc. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.138032.
- [35] J. He, H. Li, A. Riisager, et S. Yang, « Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol with Recyclable Al-Zr@Fe Mixed Oxides », *ChemCatChem*, vol. 10, n° 2, p. 430-438, 2018, doi: 10.1002/cctc.201701266.
- [36] F. Li, S. Jiang, J. Huang, Y. Wang, S. Lu, et C. Li, « Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over a magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C catalyst », *New J. Chem.*, vol. 44, n° 2, p. 478-486, déc. 2019, doi: 10.1039/C9NJ04698D.
- [37] W. Yan *et al.*, « Catalytic epoxidation of olefins in liquid phase over manganese based magnetic nanoparticles », *Dalton Trans.*, vol. 48, n° 45, p. 16827-16843, nov. 2019, doi: 10.1039/C9DT03456K.
- [38] S. Sadjadi, M. Malmir, et M. M. Heravi, « A novel magnetic heterogeneous catalyst based on decoration of halloysite with ionic liquid-containing dendrimer », *Appl. Clay Sci.*, vol. 168, p. 184-195, févr. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.11.012.
- [39] M. A. Betiha, A. E. ElMetwally, A. M. Al-Sabagh, et T. Mahmoud, « Catalytic Aquathermolysis for Altering the Rheology of Asphaltic Crude Oil Using Ionic Liquid Modified Magnetic MWCNT », *Energy Fuels*, vol. 34, n° 9, p. 11353-11364, sept. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02062.

- [40] A. Devaraj, I. Vinoth Kanna, N. Tamil Selvam, et A. Prabhu, « Emission analysis of cashew nut biodiesel-pentanol blends in a diesel engine », *Int. J. Ambient Energy*, vol. 43, n° 1, p. 1954-1958, déc. 2022, doi: 10.1080/01430750.2020.1725633.
- [41] A. S. Khawaja, M. A. Zaheer, A. Ahmad, A. A. Mirani, et Z. Ali, « Advances in limitations and opportunities of clean biofuel production to promote decarbonization », *Fuel*, vol. 342, p. 127662, juin 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127662.
- [42] W. Xie, Y. Han, et H. Wang, « Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production », *Renew. Energy*, vol. 125, p. 675-681, sept. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.03.010.
- [43] H. Li *et al.*, « A novel magnetic CaO-based catalyst synthesis and characterization: Enhancing the catalytic activity and stability of CaO for biodiesel production », *Chem. Eng. J.*, vol. 391, p. 123549, juill. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123549.
- [44] S. A. Carrera, J. S. Villarreal, P. I. Acosta, J. F. Noboa, A. Gallo-Cordova, et J. R. Mora, « Designing an efficient and recoverable magnetic nanocatalyst based on Ca, Fe and pectin for biodiesel production », *Fuel*, vol. 310, p. 122456, févr. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122456.
- [45] F. L. C. Almeida, A. S. Prata, et M. B. S. Forte, « Enzyme immobilization: what have we learned in the past five years? », *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 16, n° 2, p. 587-608, 2022, doi: 10.1002/bbb.2313.
- [46] S. Ren, R. Chen, Z. Wu, S. Su, J. Hou, et Y. Yuan, « Enzymatic characteristics of immobilized carbonic anhydrase and its applications in CO<sub>2</sub> conversion », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 204, p. 111779, août 2021, doi: 10.1016/j.colsurfb.2021.111779.
- [47] W. Ren *et al.*, « Synthesis of magnetic nanoflower immobilized lipase and its continuous catalytic application », *New J. Chem.*, vol. 43, n° 28, p. 11082-11090, juill. 2019, doi: 10.1039/C8NJ06429F.
- [48] S. Dong *et al.*, « Sequential Catalytic, Magnetic Targeting Nanoplatfom for Synergistic Photothermal and NIR-Enhanced Chemodynamic Therapy », *Chem. Mater.*, vol. 32, n° 23, p. 9868-9881, déc. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b05170.
- [49] H. Wu *et al.*, « Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Multifunctional Nanospheres for Amplified Magnetic Targeting Photothermal Therapy and Fenton Reaction », *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 5, n° 2, p. 1045-1056, févr. 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.8b00468.
- [50] X. Wang *et al.*, « Targeted self-activating Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanocatalyst for enhanced precise hepatocellular carcinoma therapy via dual nanozyme-catalyzed cascade reactions », *Appl. Mater. Today*, vol. 21, p. 100827, déc. 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100827.

- [51] « Preparation and Characterization Iron Oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Magnetic Nano Particleg ». Consulté le: 7 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.jrmds.in/articles/preparation-and-characterization-iron-oxidefesub3subosub4sub-magnetic-nano-particleg-44904.html>
- [52] N. Benferhat et k Laidoudi, « Effet de nucléation et de croissance desnanoparticules de cuivre sur une surface RuSi-n (100) », UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI, Bordj Bouarreridj, 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.univbba.dz/bitstream/handle/123456789/3737/M%C3%A9moire%20Effet%20de%20nucl%C3%A9ation%20et%20de%20croissance%20desnanoparticules.pdf?isAllowed=y&sequence=1>
- [53] B. Roche, « Preparation de poudres de nickel par le procede polyol a partir de precurseurs hydroxydes et hydroxy-carbonates de nickel », 1993. Consulté le: 4 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Preparation-depoudres-de-nickel-par-le-procede-a-Roche/4a545571818e06882dcef1fe8626459fd42bf678>
- [54] N. Zabat, M. Abbessi, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, S. Zougar, et A. Grid, « Elaboration of an impedancemetric sensor for cobalt detection by polymeric membrane incorporating a heteropolyanion of Dawson type », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, n° 5, p. 1006-1009, juill. 2008, doi: 10.1016/j.msec.2007.10.086.
- [55] M. E. Haddad, A. Regti, M. R. Laamari, R. Mamouni, et N. Saffaj, « Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions », 2014.
- [56] N. A. Rahmat *et al.*, « Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 227, n° 4, p. 105, avr. 2016, doi: 10.1007/s11270-016-2807-1.
- [57] S. Bencedira, O. Bechiri, M. Djenouhat, et M. Boulkra, « Cobalt-Substituted Heteropolyanion: Synthesis, Characterization, and Application to Oxidation of an Organic Dye in an Aqueous Medium », *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 45, n° 6, p. 4669-4681, juin 2020, doi: 10.1007/s13369-020-04392-y.
- [58] S. Merouani, « Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes », 2010, Consulté le: 30 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.univannaba.dz//handle/123456789/2953>

- [59] S. Bencedira et O. Bechiri, « The oxidation study of fuchsine acid dye by HP2W15Mo3Co2.5O62 , 20H2O/H2O2 : Temperature effect, kinetic and thermodynamic study », vol. 25, p. 100327, déc. 2019, doi: 10.1016/j.cdc.2019.100327.
- [60] S. Bencedira et O. Bechiri, « Degradation of fuchsine acid using the HP2W15Mo3Co2.5O62, 20H2O/H2O2 system: effect of organic and inorganic additives », *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.*, vol. 6, p. 60, juin 2021, doi: 10.1007/s41207-021-00260-9.
- [61] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, et W. C. Paterlini, « Simple and fast spectrophotometric determination of H2O2 in photo-Fenton reactions using metavanadate », *Talanta*, vol. 66, n° 1, p. 86-91, mars 2005, doi: 10.1016/j.talanta.2004.10.001.
- [62] N. V. Klassen, D. Marchington, et H. C. E. McGowan, « H2O2 Determination by the I3-Method and by KMnO4 Titration », *ACS Publications*, American Chemical Society, 1 mai 2002. doi: 10.1021/ac00090a020.
- [63] S. S. F. Carvalho et N. M. F. Carvalho, « Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis* », *J. Environ. Manage.*, vol. 187, p. 82-88, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.11.032.
- [64] N. Mahmud, A. Benamor, M. S. Nasser, M. M. Ba-Abbad, M. H. El-Naas, et A. W. Mohammad, « Effective Heterogeneous Fenton-Like degradation of Malachite Green Dye Using the Core-Shell Fe3O4@SiO2 Nano-Catalyst », *ChemistrySelect*, vol. 6, n° 4, p. 865-875, 2021, doi: 10.1002/slct.202003937.
- [65] Z. Wang *et al.*, « Free-standing composite films of multiple 2D nanosheets: Synergetic photothermocatalysis/photocatalysis for efficient removal of formaldehyde under ambient condition », *Chem. Eng. J.*, vol. 394, p. 125014, août 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125014.
- [66] D. B. Jiang, X. Liu, X. Xu, et Y. X. Zhang, « Double-shell Fe2O3 hollow box-like structure for enhanced photo-Fenton degradation of malachite green dye », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 112, p. 209-215, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.09.033.
- [67] L. Marco, « Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation - ScienceDirect », *Dyes--Pigments*, vol. 17, n° 3, p. 236-244, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.007>.
- [68] J.-H. Sun, S.-P. Sun, G.-L. Wang, et L.-P. Qiao, « Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process », *Dyes Pigments*, vol. 74, n° 3, p. 647-652, janv. 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.04.006.

- [69] B. H. Hameed et T. W. Lee, « Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, n° 2, p. 468-472, mai 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.018.
- [70] P. Guo, L. Cui, Y. Wang, M. Lv, B. Wang, et X. S. Zhao, « Facile Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Tunable Magnetic and Sensing Properties », *Langmuir*, vol. 29, n° 28, p. 8997-9003, juill. 2013, doi: 10.1021/la401627x.