

# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Réalisé par : **BERNAOUI cheikh reda**

**Intitulé:**

***Synthèse et Caractérisation des nanoparticules magnétiques et leur application***

<b>Faculté</b>	<b>Chimie</b>		
<b>Département</b>	<b>Chimie Physique</b>		
<b>Domaine</b>	<b>Sciences et technologie - ST -</b>		
<b>Filière</b>	<b>Génie des procédés</b>		
<b>Intitulé de la Formation</b>	<b>Sciences de l'Environnement et Gestion des Déchets</b>		
<b>Membres de Jury</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>	<b>Domiciliation</b>
<b>Mr. HADJEL Mohamed</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>USTO-M. Boudiaf, Oran</b>
<b>Mr. DAAOU Mortada</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineurs</b>	<b>USTO-M. Boudiaf, Oran</b>
<b>Mr. BENDERDOUCHE Nourredine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineurs</b>	<b>Univ-Mostaganem</b>
<b>Mr. Javier Navas</b>	<b>HDR</b>	<b>Examineurs</b>	<b>Univ-cadix Espagne</b>
<b>Mme. DRAOUA Zohra</b>	<b>MCA</b>	<b>Invité</b>	<b>USTO-M. Boudiaf, Oran</b>
<b>Mr. BENDRAOUA Abdelaziz</b>	<b>Professeur</b>	<b>Encadrant</b>	<b>USTO-M. Boudiaf, Oran</b>
<b>Mme. DJEDIAI houria</b>	<b>MCA</b>	<b>Co-Encadrant</b>	<b>USTO-M. Boudiaf, Oran</b>

## **Résumé :**

Ce travail porte sur la préparation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  avec des différents anions précurseur en utilisant la méthode de Co-précipitation pour contrôler leur taille de cristallite, et les matériaux utilisés comme catalyseurs pour la réduction photocatalytique des colorants tels que le bleu de méthylène et Orange G., ainsi que les différentes méthodes de caractérisation telles que XRD, XPS, FTIR, SEM/EDS, VSM, et le potentiel Zeta pour plus d'informations sur nos matériaux. Les résultats obtenus montrent clairement que la nature des anions précurseurs influe significativement sur la pureté de phase et la taille des cristallites des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Pour étudier la contribution individuelle de la taille des cristallites et de la déformation du réseau, les méthodes de calcul de la formule de Scherrer, de Williamson-Hall et du tracé de la déformation de la taille ont été utilisées. Les résultats ont, également, montré que le matériau contenant la phase la plus pure et la taille la plus fine, était le meilleur catalyseur pour la réduction des deux colorants. Le catalyseur "NFCP" a permis une conversion complète des colorants MB et OG dans un temps de réaction respectivement de 8 min et de 4 min. Une étude de la réutilisabilité a été réalisée et les résultats obtenus ont montré que le catalyseur peut être réutilisé de plus en plus sans perdre son efficacité même après 5 cycles, confirmant ainsi sa stabilité. La pureté de la phase, la taille des cristallites, la différence des contre-ions, et la charge de surface ont été les paramètres clés affectant la propriété catalytique. Ces matériaux préparés ont été testés contre des bactéries de gram-positives qui sont *S. aureus* et les bactéries gram-négatives qui sont *E. coli* et *P. aeruginosa*. Les résultats ont montré une bonne activité antibactérienne contre les bactéries de gramme négatif. En effet, un diamètre d'inhibition jusqu'à 18 mm a été obtenu dans le cas des bactéries *E. coli* pour les deux matériaux.

## **Mots clés :**

Ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), contre-ion, propriétés magnétiques, colorants organiques, réduction catalytique. Activité antibactérienne

## **Abstract:**

This work concerns the preparation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with different counter ions using co-precipitation method to control their crystallite size, the materials were used as catalysts for the photocatalytic reduction of Methylene blue and Orange G dyes. Different characterization methods such as XRD, XPS, FTIR, SEM/EDS, VSM, and Zeta potential were employed for more information on our materials. The obtained results show clearly that the nature of the counter ions influences significantly the phase purity and crystallite size of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. To study the individual contribution of crystallite size and lattice strain Scherrer formula, Williamson-Hall, and size strain plot calculation methods were employed. The results showed also that the material containing the purest phase and finer size was the best catalyst for the reduction of both dyes; the “NFCP” catalyst allowed a complete conversion of MB and OG dyes in a reaction time of 8 min and 4 min respectively. A study of the reusability was carried out and the obtained results showed that the catalyst can be reused more and more without losing its efficiency even after 5 cycles thus, confirming its stability. The phase purity, crystallite size, the counter ions difference, and the synergy between metals and the surface charge were the key parameters affecting the catalytic property. These prepared materials were tested against gram-positive bacteria which are (*S. aureus*) and gram-negative bacteria which are (*E. coli* and *P. aeruginosa*), the results showed a good antibacterial activity against gram-negative bacteria. Indeed, an inhibition diameter of up to 18 mm was obtained in the case of (*E. coli*) bacteria for both materials.

## **Keywords:**

Nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Counter-ion, Magnetic property, Organic dyes, Catalytic reduction, and antibacterial activity

## ملخص:

هذا العمل يتعلق بتحضير  $NiFe_2O_4$  مع عدادات مختلفة باستخدام طريقة الترسيب المشترك للتحكم في حجمها البلوري ، وقد تم استخدام المواد كمحفزات لتقليل التحفيز الضوئي لأصباغ الميثيلين الأزرق والبرتقالي G. تم استخدام إمكانات FTIR و SEM / EDS و VSM و Zeta للحصول على مزيد من المعلومات حول موادنا. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن طبيعة المضادات تؤثر بشكل كبير على نقاء الطور وحجم بلورات  $NiFe_2O_4$  النانوية. لدراسة المساهمة الفردية لحجم البلورات وسلالة الشبكة، تم استخدام طرق حساب معادلة شيرير و Williamson-Hall و SSP . كما أظهرت النتائج أن المادة المحتوية على أنقى طور وأدق حجم كانت أفضل محفز لتقليل الصبغتين. يسمح المحفز "NFCP" بالتحويل الكامل لأصباغ MB و OG في زمن تفاعل يبلغ 8 دقائق و 4 دقائق على التوالي. تم إجراء دراسة حول قابلية إعادة الاستخدام وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المحفز يمكن إعادة استخدامه أكثر فأكثر دون أن يفقد فعاليته حتى بعد 5 دورات، مما يؤكد ثباته. كانت نقاوة الطور، وحجم البلورة، وفرق المواجهة، والتأزر بين المعادن وشحنة السطح هي العوامل الرئيسية التي تؤثر على الخاصية الحافزة. تم اختبار هذه المواد المحضرة ضد البكتيريا موجبة وهي (S. aureus) والبكتيريا سالبة وهي (E. coli و P. aeruginosa)، وأظهرت النتائج فعالية جيدة كمضاد للبكتيريا ضد البكتيريا سالبة. وبالفعل تم الحصول على قطر يصل إلى 18 ميكرومتر في حالة بكتيريا (E. coli) لكلا المادتين.

## الكلمات الدالة:

$NiFe_2O_4$ ، مضاد الايونات ، خواص مغناطيسية ، أصباغ عضوية ، اختزال محفز، بكتريا.

# Dédicaces

*À mes très chers parents ;*

*À ma sœur et mon frère ;*

*À toute les amis ;*

***Je*** *dédie ce travail.*

## *Remerciement :*

Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire Synthèse Organique, Physico-Chimique et Environnement du département Chimie, de l'Université des Sciences et de la Technologie USTO-MB, au Département de Chimie. Université de Saïda (Algérie) & l'University de Cádiz, E-11510 Puerto Real, Cádiz.

Aux personnes les plus méritants mes chers parents, les meilleurs au monde, pour tout ce qui ont fait pour que je sois là où j'en suis aujourd'hui, ainsi qu'à mon frère et ma sœur, que Dieu vous garde et vous protège.

Je tiens, tout d'abord, à exprimer mon profond respect et ma gratitude envers mon directeur de thèse Monsieur le professeur **BENDRAOUA Abdelaziz** pour ses orientations et ses conseils.

Messieurs les membres du jury pour leurs évaluations de mon travail à savoir Monsieur le **Professeur HADJEL Mohammed** d'avoir accepté de présider ce modeste travail ainsi que Monsieur le **professeur DAAOU Mortada** d'avoir pris la peine d'examiner ce travail et ses conseils précieux ses remarques sans oublier **Docteur DRAOUA Zohra** qui nous a honoré de sa présence.

Je remercie, également, Monsieur le professeur **ADJDIR Mehdi** et mon Co-encadreur Madame **DJEDIAI Houria** pour leurs aides et leurs conseils

Je remercie, aussi collègues docteur **ALAOUI Chakib** et **ZAOUI Farouk**.

A mes amis et mes frères et sœurs, **GOUAL Nour Elhouda**, **BELHADJ Nardjess**, **BENCHERIF**, & **Fethi hacini**, des amis d'exception d'une générosité et d'un niveau rare de nos jours. Je leur souhaite pleines de réussites & de bonheur dans leur vie.

## Sommaire :

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Revue bibliographique sur les traitements des eaux.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1. Introduction :.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. L'environnement et la pollution :.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1. Pollution de l'air : .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2. Pollution du sol : .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.3. Pollution de l'eau : .....</b>	<b>11</b>
<b>I.3. La pollution par les colorants organiques et les dérivés phénoliques : .....</b>	<b>12</b>
<b>I.4. Les Types de colorants : .....</b>	<b>12</b>
<b>I.4.1. Les colorants synthétiques : .....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.2. Les colorants azoïques : .....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.3. Les colorants textiles : .....</b>	<b>14</b>
<b>I.5. Classification des colorants : .....</b>	<b>14</b>
<b>I.6. Les dangers des effluents textiles (chargés en colorants en particulier azoïques) : .....</b>	<b>15</b>
<b>I.6.1. Les dangers évidents : .....</b>	<b>15</b>
<b>I.6.2. Les dangers à long terme : .....</b>	<b>16</b>
<b>I.6.3 Mutagénicité / Carcinogénicité : .....</b>	<b>16</b>
<b>I.7. Traitement des eaux usées : .....</b>	<b>18</b>
<b>I.7.1. Méthodes physiques : .....</b>	<b>19</b>
I.7.1.1. Filtration sur membrane : .....	19
I.7.1.2. Adsorption (sur charbon actif) : .....	19
I.7.1.3. Méthode physico-chimique de coagulation – floculation : .....	19
<b>I.8. Traitements chimiques : .....</b>	<b>19</b>
<b>I.8.1. Quelques procédés d'oxydation avancée (POA) : .....</b>	<b>20</b>
I.8.1.1. Réactif de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) : .....	20
I.8.1.2. L'Ozonation ( $O_3$ ) : .....	20
I.8.1.3. Peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ )/ .....	21
<b>I.8.2. Traitement par procédé de réduction catalytique utilisant un réducteur .....</b>	<b>22</b>
<b>I.9 Traitements biologiques : .....</b>	<b>22</b>
<b>I.10. Conclusion : .....</b>	<b>24</b>
<b>Chapitre II : Partie 1 : .....</b>	<b>7</b>
<b>Revue bibliographique sur les nanoparticules. ....</b>	<b>7</b>

<b>II.1.1. Introduction :</b>	<b>7</b>
<b>II.1.2. Les Nanoparticules :</b>	<b>31</b>
<b>II.1.3. Classification des nanoparticules :</b>	<b>31</b>
<b>II.1.4. Généralités sur les propriétés des nanoparticules :</b>	<b>32</b>
<b>II.1.5. Paramètre influant sur la composition des nanoparticules :</b>	<b>33</b>
<b>II.1.5.1. Effet de taille :</b>	<b>33</b>
<b>II.1.5.2. Effet thermodynamique :</b>	<b>33</b>
<b>II.1.5.3. Effet Optique :</b>	<b>33</b>
<b>II.1.5.4. Effet Magnétique :</b>	<b>33</b>
<b>II.1.5.5. Effet Mécanique :</b>	<b>33</b>
<b>II.1.5.6. Effet Electronique :</b>	<b>34</b>
<b>II.1.7. Avantage des nanoparticules magnétiques :</b>	<b>35</b>
<b>II.1.8. Les nanoparticules magnétiques :</b>	<b>35</b>
<b>II.1.8.1. Structure de spinelle ferrites :</b>	<b>36</b>
<b>II.1.8.2. Nickel spinelle ferrites :</b>	<b>38</b>
<b>II.1.9. Conclusion :</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre II- Partie 2 : Revue bibliographique sur l'activité antibactérienne.</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1. Introduction :</b>	<b>32</b>
<b>II.2.2. Généralités sur les bactéries :</b>	<b>32</b>
<b>II.2.2.1. Les bactéries à Gram positif (+) :</b>	<b>32</b>
<b>II.2.2.2 Les bactéries à Gram Négatif (-) :</b>	<b>32</b>
<b>II.2.3. Aperçu des bactéries courantes : E. coli, S. aureus et P. aeruginosa</b>	<b>33</b>
<b>II.2.3.1. Escherichia Coli :</b>	<b>33</b>
<b>II.2.3.2. Staphylococcus Aureus :</b>	<b>33</b>
<b>II.2.3.3. Pseudomonas Aeruginosa :</b>	<b>34</b>
<b>II.2.4. Matériaux composites antibactériens :</b>	<b>34</b>
<b>II.2.5. Mode d'action biologique :</b>	<b>34</b>
<b>II.2.6. Conclusion :</b>	<b>35</b>
<b>Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des ferrites de Nickel</b>	<b>37</b>
<b>III.1. Introduction :</b>	<b>38</b>
<b>III.2. Paramètres de synthèse :</b>	<b>38</b>
<b>III.2.1. Effet des anions précurseurs :</b>	<b>39</b>
<b>III.2.2. Taux de mélange des réactifs :</b>	<b>39</b>
<b>III.2.3. Influence de la température :</b>	<b>39</b>
<b>III.2.4. Rôle du pH dans la réaction :</b>	<b>39</b>

III.2.5. Concentration de réactifs :	40
III.2.6. Rôle de la base de Co-précipitation :	40
III.2.7. Étape de Co-précipitation :	40
III.2.8. Étape de ferritisation :	40
III.3. Précurseurs chimiques de synthèse :	41
III.4. Méthode expérimentale :	41
III.4.1. Matériel et méthode :	41
III.5. Caractérisation des matériaux :	44
III.6. Calcul de la taille des nanoparticules cristallites par différentes méthodes :	44
III.6.1. Méthode de Dubaï Scherrer :	44
III.6.2. Méthode de Williamson-Hall (W-H):	45
III.6.3. Méthode de size strain plot :	46
III.7. Résultats et discussion :	47
III.7.1. Diffractogramme de rayons X (DRX) :	47
III.7.2. Analyse XPS :	49
III.7.3. Analyse Infrarouge :	50
III.7.4. Analyse MEB /EDX :	52
III.7.5. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) :	54
III.7.6. Potentiel zêta :	56
III.8. Conclusion :	57
Chapitre IV : Photo réduction des colorants MB et OG par les Ferrite de Nickel :	61
IV.1. Introduction :	62
IV.2. Test catalytique des nanoparticules :	63
IV.3- Recyclage des catalyseurs :	73
IV.4. Conclusion :	74
Chapitre V : Application biologique des Ferrite de Nickel :	77
V.1. Introduction :	78
V.2. Expérimentale :	79
V.2.1. Matériels chimiques :	79
V.2.2. Souches microbiennes :	79
V.2.3. Milieux de culture :	79
V.2.4. Préparation de l'inoculum :	80
V.2.5. La méthode de diffusion en milieu solide :	80
V.2.6. Ensemencement :	80
V.2.7. Dépôts des matériaux :	81

V.2.8. Analyse et interprétation des résultats :.....	81
V.3. Résultats des tests de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion :.....	81
Conclusion Générale :.....	84

## Liste des Figures :

Figure I. 1 : Différentes catégories de contaminants de l'eau .....	7
Figure II. 1 :Schéma représentatif des sources d'origine de différents types de nanoparticules.....	Error!
<b>Bookmark not defined.</b>	
Figure II. 2 :Structure de spinelle ferrites reporter par (a) Özgür et al. [37], et (b) Issa et al. [38]. .....	36
Figure II. 3 : structure CFC (a) spinelles normal , (b) spinelles inverses [42]......	37
Figure II. 4 : Schématisation de deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif. ....	33
Figure III. 1 :les étapes détaillées et illustrées de synthèse des nanoparticules magnétique.....	43
Figure III. 2 :Méthode Williamson Hall .....	57
Figure III. 3 :Tracé SSP du NFCP (a) NFSP (b) en fonction de la taille des particules obtenu à partir de la pente des données ajustées de la ligne et la racine de l'ordonnée à l'origine donne la déformation. ....	58
Figure III. 4 :Diffractogramme DRX des échantillons obtenus. ....	48
Figure III. 5 : Spectre XPS: (a) NFCP Survey, (b) NFCP Fe2p, (c) NFCP Ni2p, (d) NFCP O1s. ....	50
Figure III. 6 :FTIR spectre de deux matériaux de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	51
Figure III. 7 : Images MEB avec le map et le EDX des deux échantillons. ....	53
Figure III. 8 : Vibrating sample magnetometer (VSM) analyse de NFCP catalyseur. ....	55
Figure III. 9 : Potentiel zêta des deux échantillons à différentes valeurs de pH. ....	56
Figure IV. 1 :UV-vis du colorant MB pendant pour (a) absorption sans NaBH <sub>4</sub> pour NFCP, (b) absorption NFSP sans NaBH <sub>4</sub> (c) réduction catalytique en présence de catalyseur NFCP et NaBH <sub>4</sub> , (d) réduction catalytique en présence de catalyseur NFSP et NaBH <sub>4</sub> .....	67
Figure IV. 2: Image (e) et (f) : UV-vis du colorant OG pendant la réduction catalytique en absence et présence de catalyseur NFCP et NFSP respectivement, et les tracés (g) et (h) présente la réduction catalytique en présence des catalyseurs de NFCP et NFSP respectivement et en présence de NaBH <sub>4</sub> .....	68
Figure IV. 3 :Conversion du colorant MB en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b) en fonction du temps de réaction (min). ....	69
Figure IV. 4:Conversion du colorant OG en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b) en fonction du temps de réaction (min). ....	69
Figure IV. 5:Illustration schématique de la réduction de MB et OG en utilisant le NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> comme catalyseur et leNaBH <sub>4</sub> comme agent réducteur.....	70
Figure IV. 6:Présente ln [Ct\C <sub>0</sub> ] en fonction du temps pour la réduction du colorant MB en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b). ....	71
Figure IV. 7 : Présente ln [Ct\C <sub>0</sub> ] en fonction du temps pour la réduction du colorant OG en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b).....	72
Figure VI. 8- Réutilisation du catalyseur NFCP pendant cinq cycles consécutifs via la réduction du colorantMB.....	87
Figure V. 1 : Tests de zone d'inhibition des nanoparticules NFCP et NFSP. ....	81

## Liste des Tableaux :

<b>Tableau I. 1</b> :Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	14
<b>Tableau I. 2</b> : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou cancérigène .....	17
<b>Tableau I. 3</b> :Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes .....	18
<b>Tableau II. 1</b> :Classification des nanoparticules selon leurs compositions chimiques.....	31
<b>Tableau III. 1</b> :Précurseurs chimiques de synthèse de Co-précipitation.....	411
<b>Tableau III. 2</b> :Taille des cristallites calculé par diffèrent méthode : Scherrer, UDM et SSP avec les valeurs de stress. ....	58
<b>Tableau III. 3</b> :Paramètres géométriques des deux échantillons NFSP et NFSP.....	49
<b>Tableau III. 4</b> : Différents paramètres magnétiques calculés à partir de la courbe M-H du catalyseur NFSP.....	54
<b>Tableau IV. 1</b> : Constante de vitesse des catalyseurs utilisés pour la réduction du MB et de l'OG.....	79
<b>Tableau IV. 2</b> :Etude comparative via la réduction du colorant MB entre notre meilleur catalyseur et ceux réalisés dans la littérature. ....	73
<b>Tableau V. 1</b> : Résultats des tests antibactériens des nanoparticules NFSP et NFSP contre les souches bactériennes .....	826

## Liste des abréviations :

<b>BM:</b>	Bleu de méthylène
<b>DRX:</b>	Diffraction des rayons X
<b>EDX:</b>	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:</b>	Magnétite
<b>Fe:</b>	Fer
<b>g/mg:</b>	Gramme par milligramme
<b>H:</b>	Heures
<b>IRTF/FTIR:</b>	Infrarouge à transformée de Fourier
<b>MaNPs:</b>	Nanoparticules de la magnétite
<b>MEB:</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MNPs:</b>	Nanoparticules métallique
<b>mmol:</b>	Milli mole
<b>min:</b>	Minute
<b>NPs :</b>	Nanoparticules magnétique
<b>Ni :</b>	Nickel
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Nickel ferrite
<b>nm:</b>	Nanomètre
<b>mL:</b>	Millilitre
<b>NPs:</b>	Nanoparticules
<b>OG:</b>	Orange G
<b>pH:</b>	Potentiel hydrogène
<b>OMS:</b>	Organisation mondiale de la santé
<b>XPS:</b>	Spectrométrie photo-électronique X
<b>VSM:</b>	Vibrationnel simple magnometer
<b>PZ:</b>	Potentiel zeta

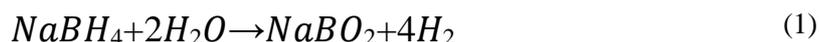
# **Introduction Générale**

# Introduction Générale

Le terme "environnement" est reconnu comme étant l'ensemble des éléments qui entourent les êtres vivants, qui sont capables d'interagir avec lui directement ou indirectement. Actuellement, les chercheurs essaient toujours de comprendre comment l'activité humaine affecte la nature dans son ensemble, mais jusqu'à présent, ce que l'on peut dire sur l'impact de l'activité humaine sur la nature et l'environnement, c'est qu'elle a causé une dégradation sévère, de plus elle a provoqué des tragédies sous forme de pollutions de toutes sortes. Il est donc, indissociable de discuter de l'environnement sans aborder la question de la pollution, du changement climatique global, des résistances bactériennes croissantes et de la disparition d'espèces aquatiques en raison des émissions de polluants chimiques provenant notamment des industries textiles et des colorants, dont certains sont cancérigènes, mutagènes et non biodégradables [6].

En chimie verte, l'utilisation de l'hydrogène en tant que source d'énergie propre pour éliminer les contaminants organiques a gagné en popularité. Ainsi, des solutions pour les problèmes énergétiques et environnementaux futurs peuvent être trouvées en produisant de l'hydrogène in-situ dans des conditions naturelles de réaction.

L'hydrolyse du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) est l'une des méthodes les plus répandues et utilisées pour produire de l'hydrogène selon l'équation (1) [1],[2]:



Dans ce contexte un catalyseur est généralement utilisé pour accélérer le processus d'hydrogénation [3, 4], ainsi, l'approche de la catalyse hétérogène à base de nanoparticules a été développée pour traiter les différents contaminants organiques, en raison de leur grande surface qui facilite l'interaction entre la surface des catalyseurs et les réactifs.

Parallèlement, les nanoparticules magnétiques ont récemment suscité de l'intérêt dans les réactions de réduction chimique car elles permettent de développer des produits moins nocifs et biodégradables grâce à la décomposition des colorants et des composés organiques en produits moins dangereux.

De plus, de nombreuses études ont démontré les avantages de l'utilisation des nanoparticules magnétiques. En raison de leur tailles très petites (en nanomètres), elles peuvent être facilement séparées à l'aide d'un simple aimant, plus, elles peuvent être réutilisées et ont un coût plus faible par rapport à d'autres catalyseurs à base de métaux nobles tels que le ruthénium et l'argent [7].

# Introduction Générale

Parmi les différentes nanoparticules magnétiques, les ferrites sont considérés comme l'une des classes de matériaux inorganiques les plus importants en raison de leurs propriétés électroniques, optiques, électriques, magnétiques et catalytiques, qui sont toutes différentes de celles de leurs homologues en vrac [8, 9].

En raison de ses propriétés électromagnétiques remarquables, de sa stabilité chimique solide, de sa dureté mécanique, de sa forte coercivité et de son aimantation à saturation modérée, le ferrite de nickel de taille nanométrique est considéré comme un matériau utile pour de nombreuses applications [10], car ces propriétés uniques en font un bon candidat pour les applications d'aimants doux et de matériaux à faibles pertes à haute fréquence, ainsi que pour la production des ferrofluides solution qui contiennent du fer [11, 12].

Toutefois, il convient de noter que la composition, la pureté et la microstructure de ces matériaux sont fortement sensibles à la méthode de préparation utilisée pour leur synthèse, il est donc crucial de développer de nouvelles approches plus faciles et mieux contrôlables pour obtenir des matériaux ayant les propriétés physiques et chimiques souhaitées.

Le présent travail rapporté dans cette thèse a pour objectif principal d'étudier l'effet de la variation de la nature de l'anion précurseur de fer lors de la synthèse de nanoparticules, dans le but d'obtenir deux séries d'échantillons, l'une synthétisée en utilisant le chlorure de fer  $\text{FeCl}_2$  comme source de fer et l'autre en utilisant du sulfate de fer  $\text{FeSO}_4$ .

La taille des cristallites de nanoparticule élaborée a été estimée à l'aide de trois différentes méthodes à savoir l'équation de Debye-Scherrer, le modèle de déformation uniforme de Williamson-Hall et la méthode du graphe taille-déformation, avec une estimation de la valeur de stress. De plus, une étude comparative sur des propriétés structurales, morphologiques a été effectuée pour les deux catalyseurs,

Finalement, l'activité des nanoparticules synthétisées a été attestée par d'autres applications différentes, y compris la photo-réduction de colorants cationiques tels que le bleu de méthylène et anioniques comme l'orange G, ainsi que par l'évaluation de leur activité antibactérienne.

# Introduction Générale

Cette thèse s'articule sur cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les différents types de pollution de l'eau et leur classification, la pollution causée par les colorants et leurs conséquences néfastes, ainsi que les différentes étapes de traitement physique et chimique, en se concentrant sur les procédés d'oxydation avancée.
- Le deuxième chapitre explore une présentation bibliographique sur les nanoparticules et leur classification selon leurs compositions chimiques ainsi une présentation sur les nanoparticules magnétiques et leur avantage aussi une présentation sur les Nickel ferrites et leur structure.
- Le troisième chapitre aborde la synthèse des nanoparticules magnétiques, en examinant les facteurs qui ont une influence sur leur taille. Il présente également des méthodes pour le calcul de la taille des nanoparticules ainsi que leur caractérisation à l'aide de différentes techniques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie électronique à dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS), spectroscopie magnétique à vapeur d'aimant (VSM) et le potentiel zêta.
- Le quatrième chapitre examine les applications catalytiques des matériaux élaborés. Il présente une analyse approfondie de l'effet des différents précurseurs sur les propriétés des nanoparticules formées, y compris leur activité et leur efficacité dans la réduction catalytique des colorants MB et OG.
- Le cinquième chapitre présente l'application biologique et antibactérienne des nanoparticules de type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthétisée à partir des différents précurseurs.

## Référence bibliographique

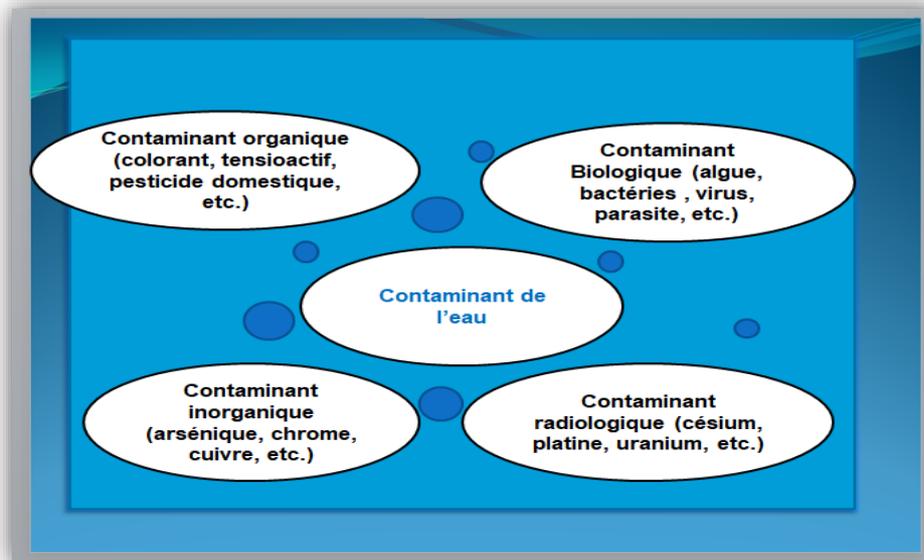
1. Ouyang, L., et al., Enhancing the regeneration process of consumed NaBH<sub>4</sub> for hydrogen storage. *Advanced Energy Materials*, 2017. **7**(19): p. 1700299.
2. Liu, S., et al. Study on hydrogen generation from Al– Li/NaBH<sub>4</sub> mixture in pure water for portable fuel cell. in *Advanced Materials Research*. 2011. Trans Tech Publ.
3. Habeche, F., et al., Catalytic reduction of organic pollutants, antibacterial and antifungal activities of AgNPs@ CuO nanoparticles–loaded mesoporous silica. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022: p. 1-19.
4. Benali, F., et al., Catalytic Reduction of Dyes and Antibacterial Activity of AgNPs@ Zn@ Alginate Composite Aerogel Beads. *Polymers*, 2022. **14**(22): p. 4829.
5. Hachemaoui, M., et al., CuNPs-loaded amines-functionalized-SBA-15 as effective catalysts for catalytic reduction of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021. **623**: p. 126729.
6. Belkaid, N., et al., Antibacterial Activity and Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol and Methylene Blue on MCM-41 Modified by CuNPs. *Silicon*, 2022: p. 1-12.
7. Sharifi, I., H. Shokrollahi, and S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2012. **324**(6): p. 903-915.
8. Zeynizadeh, B., et al., Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ Cu nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for reduction of nitroarenes to arylamines with NaBH<sub>4</sub>. *Journal of colloid and interface science*, 2017. **500**: p. 285-293.
9. Saravani, A.Z., et al., Magnetic TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite as a recyclable photocatalyst for photocatalytic removal of methylene blue under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **803**: p. 291-306.
10. George, M., et al., Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006. **302**(1): p. 190-195.
11. Phadatare, M.R., et al., Studies on polyethylene glycol coating on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012. **324**(5): p. 770-772.
12. Chen, L., et al., Size-controlled synthesis and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres via a gel-assistant hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **491**(1-2): p. L33-L38.

**Chapitre I : Revue  
bibliographique  
sur les traitements  
des eaux**

## I.1. Introduction :

L'eau est l'un des éléments les plus importants qui constitue la base de la civilisation humaine. Les chercheurs du monde entier s'intéressent à la découverte de méthodes et de procédures nouvelles efficaces et abordables pour traiter l'eau contaminée en raison des graves problèmes de pénurie d'eau consommable dans de nombreuses régions du monde.

Bien que l'eau couvre plus de 71 % de la surface de la terre, dont 97 % est salée et 2 % est gelée, seulement donc 1 % d'eau est potable et elle est mal répartie uniformément sur le globe. De ce fait chaque année des dizaines de milliers d'êtres vivants (humain ,animal et plante) sont victimes de pollutions liées à la consommation d'eau impropre [1], par la présence de nombreuses impuretés, **Figure .I.1**. Ainsi, l'eau provenant des ressources naturelles n'est généralement pas acceptable pour une utilisation directe, en particulier pour l'ingestion [2].



**Figure I. 1 : Différentes catégories de contaminants de l'eau**

Ces contaminants toxiques, peuvent avoir des effets néfastes sur les personnes et les autres êtres vivants. Au rythme actuel de croissance démographique et selon certaines estimations, d'ici 2050, la population mondiale atteindra environ 9 milliards d'habitants et la gravité du problème de l'eau continuera à évoluer de jour en jour [3].

Les solvants et les produits chimiques organiques tels que le toluène, le styrène, les graisses, etc., sont connus pour provoquer des complications graves et mortelles telles que les cancers, les lésions hépatiques et rénales, les troubles du système nerveux, les anomalies congénitales, etc...

Diverses classes de polluants organiques comprenant les colorants, les diphényles, les pesticides, les huiles, les détergents, les graisses, les hydrocarbures, les engrais, les phénols, le toluène, le benzène, les produits pharmaceutiques, les plastifiants, etc..., et dont la plupart d'entre eux sont de nature anthropique et peuvent gravement contaminer l'eau au-delà des normes de consommation. De plus, ces contaminants organiques de par leur nature anthropique peuvent gravement contaminer l'eau au-delà des normes de consommation.

Les colorants organiques sont parmi les polluants les plus connus actuellement causant plusieurs effets nocifs à l'environnement [4-6] et sont considérés comme l'une des sources majeures et alarmantes de contamination organique de l'eau. Elles constituent un motif de grande préoccupation. Les eaux usées contenant des colorants généralement rejetés par les industries et les établissements pharmaceutiques ont tendance à dégrader l'environnement aquatique et constituées une menace sérieuse pour les organismes vivants. Parmi ces colorants, on peut citer les colorants azoïques, qui sont connus pour être toxiques et cancérigènes pour la nature [7].

Au fil des décennies, les chercheurs ont mené de nombreuses études pour comprendre et explorer les différents moyens afin de traiter efficacement et économiquement les eaux contaminées par ces types de polluants. Parmi ces moyens, on peut citer le potentiel des différents types de nanoparticules et de leurs dérivés dans le traitement des eaux contaminées. Ce dernier est largement exploré par les chercheurs en raison des avantages inhérents offerts par les nanoparticules.

Le présent chapitre porte sur l'examen des principaux travaux de recherche dans les différents domaines pertinents du traitement de l'eau, à savoir les méthodes de purification, l'application des nanotechnologies au traitement de l'eau, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules, et enfin l'utilisation des nanoparticules dans l'élimination de différents contaminants. Ces travaux ont été réalisés dans les années quatre-vingt-dix.

**I.2. L'environnement et la pollution :**

L'homme interagit en permanence avec son environnement, et ces caractéristiques immédiates ont un impact direct sur sa santé. Les éléments physiques, chimiques et biologiques de notre environnement, tels que l'air que nous respirons, le travail que nous faisons et d'autres aspects ont une incidence considérable sur l'état de notre santé.

Selon la définition, l'environnement, est l'ensemble des facteurs naturels et sociétaux qui peuvent avoir un impact sur les activités humaines, la santé humaine et les êtres vivants [8]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que les mauvaises pratiques sanitaires, le manque d'hygiène et l'ingestion d'eau contaminée sont responsables de 80 % de toutes les maladies humaines dans le monde. Ainsi, chaque année, plus de 3,5 millions de personnes décèdent des suites de maladies hydriques telles que le choléra, la typhoïde, la dysenterie, la dracunculose, les infections pulmonaires, et l'hépatite, etc... [8]

Selon les recommandations de l'OMS, chaque 100 ml d'eau ne doit contenir de numération de coliformes fécaux ou totaux [8], de ce fait les deux moyens stratégiques de gérer le problème de la pénurie d'eau consommable sont les suivants :

- Protéger les ressources naturelles en eau contre la pollution.
- Développer des techniques efficaces et peu coûteuses pour traiter l'eau contaminée.

Les gouvernements de toutes les nations doivent agir rapidement pour mettre en œuvre des réglementations strictes afin de préserver les eaux naturelles. Ainsi, un nombre important de personnes doit être sensibilisé à la nécessité de l'assainissement et de l'hygiène.

Parmi les moyens à développer dans le traitement de l'eau contaminée, il y a lieu de citer le potentiel de divers types de nanoparticules et de leurs dérivés. Ce type de traitement doit être exploré par les chercheurs en raison des avantages inhérents offerts par les nanoparticules.

Des études sur les méthodes de purification telles que, l'application des nanotechnologies dans le traitement de l'eau, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules, ainsi que l'utilisation des nanoparticules dans l'élimination de différents contaminants, ont été menées, notamment, au cours des deux dernières décennies. Il convient, tout de même, de noter que la

pollution peut être répertoriée sous plusieurs catégories, à en citer : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau.

### **I.2.1. Pollution de l'air :**

La pollution de l'air extérieur contribue largement à la charge de morbidité dans le monde. La majeure partie de la population mondiale réside dans des endroits où les niveaux de pollution atmosphérique sont inquiétants, en raison, notamment, des émissions provenant de l'industrie, de la production d'électricité, des transports et de la combustion domestique. Ces effets dépassent considérablement les lignes directrices de l'Organisation mondiale de la santé en matière de qualité de l'air [9].

La pollution de l'air extérieur pose un problème urgent de santé publique à l'échelle mondiale, car elle est omniprésente et contribue négativement sur la santé humaine. La grande partie de la population mondiale réside, actuellement, dans des endroits où les niveaux de pollution atmosphérique dépassent considérablement ceux recommandés par l'OMS en matière de qualité de l'air et ce suite aux émissions provenant de sources majeures telles que l'industrie, la production d'électricité, les transports et la combustion domestique [10].

Les principaux polluants atmosphériques sont, en grande partie rejetés directement dans l'atmosphère sous forme de combustibles fossiles et de polluants gazeux [11]. En outre, les polluants atmosphériques secondaires sont formés dans l'atmosphère à partir des polluants primaires et comprennent l'ozone gazeux, un composant majeur du smog photochimique, formé dans l'atmosphère lorsque les oxydes d'azote et les hydrocarbures réagissent en présence de la lumière du soleil, de même, les particules de sulfate et de nitrate sont couramment présent dans l'atmosphère sous forme de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{NO}_x$ , respectivement [12].

### **I.2.2. Pollution du sol :**

L'activité anthropique est l'un des facteurs de l'augmentation de la teneur en métaux lourds dans les sols. Les sols les plus pollués par les métaux lourds, tels que les produits chimiques, les matières radioactives ou d'agents pathogènes, sont situés près des grands centres industriels [13], et ont des effets néfastes sur la croissance des plantes et la santé animale et humaine à long terme.

Dans les paysages anthropiques, le niveau de pollution du sol par les métaux lourds dépend à la fois de la charge anthropique et la durabilité du sol vis à vis de l'impact des métaux lourds, qui est déterminée par les propriétés chimiques et physiques du sol.

Une diminution de l'apport de métaux lourds ne se traduit pas toujours par une diminution rapide de leur contenu dans les sols, car dans certaines conditions environnementales, les métaux sont fermement fixés dans les sols par conséquent, les sols contaminés peuvent être considérés comme une source de risque potentiel et réel pour l'environnement. Il convient de noter que les déchets organiques peuvent aussi être à l'origine de la contamination des sols [14].

### **I.2.3. Pollution de l'eau :**

L'accès à l'eau propre ou potable restera un défi mondial dans la mesure où les solutions durables sont loin d'être évidentes. Il est devenu impératif d'améliorer l'efficacité des sciences et technologies conventionnelles des membranes pour le traitement de l'eau afin de réduire leur impact néfaste sur l'environnement [15].

La pollution de l'eau est définie comme le rejet de polluants dans les lacs, les ruisseaux, les eaux souterraines, les rivières, les plages et les mers. Les contaminants empêchent l'utilisation correcte de l'eau ce qui entraîne un déséquilibre écologique suite au rejet de matières, telles que des micro-organismes pathogènes, des métaux lourds, des dérivés du pétrole, des colorants et des produits chimiques en général. La pollution de l'eau peut également impliquer l'émission d'énergie sous forme de chaleur ou de radioactivité [16].

La production industrielle de fibres textiles nécessite souvent une grande quantité de consommation et de rejet d'eau. Les eaux usées rejetées par ces industries textiles contiennent de nombreux composés toxiques, tels que les éthoxylates de nonylphénol, le benzothiazole, etc. Elles sont donc considérées comme une source de pollution primaire [15].

Contrairement aux contaminants décrits ci-dessus qui est généralement surveillés et traités dans le système d'effluents d'eaux usées textiles, les rejets synthétiques dans les systèmes d'eaux usées ne sont actuellement pas suffisamment réglementés. En outre, le lavage, l'emballage et le transport des produits textiles entraînent un rejet supplémentaire de microplastiques dans l'environnement [17].

Les éléments pathogènes et les matières organiques présents dans les eaux usées sont généralement atténués mais pas entièrement éliminés par les techniques de traitement des eaux usées [17]. En revanche, les eaux usées peuvent constituer un apport important de nutriments pour les plantes, notamment de nitrates et de phosphates.

Les eaux rejetées après des fins domestiques, commerciales, artisanales ou agricoles, et celles rejetées après un épisode pluvieux, peuvent être divisées en trois groupes principaux :

- Les eaux pluviales et de ruissellement ;
- Les eaux usées domestiques ;
- Les eaux usées industrielles.

### **I.3. La pollution par les colorants organiques et les dérivés phénoliques :**

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc., ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de production. Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant de couleur définitive. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an, dont une partie, approximativement 140000 t/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les colorants organiques et les dérivés phénoliques sont déjà présents dans les écosystèmes aquatiques et se présentent parmi les substances les plus dangereuses.

Les molécules organiques synthétiques connues sous le nom de colorants sont largement employées dans de nombreuses industries relevant de divers secteurs [18]. Ils sont capables de colorer fortement les eaux usées, même à de faibles concentrations. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont très stables et relativement peu biodégradables, ceci vient s'ajouter à leurs effets toxiques et/ou carcinogènes.

### **I.4. Les Types de colorants :**

On distingue deux grandes familles de colorants [19]

- Les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) qui étaient employés par l'homme depuis que celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, car il s'en servait de teintures d'origine végétale, animale, ou encore minérale (terres colorées).
- Les colorants issus de la synthèse chimique.

#### **I.4.1. Les colorants synthétiques :**

Les colorants naturels ont été progressivement remplacés par des colorants synthétiques, depuis le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle. De nombreuses études ont permis de créer diverses familles de colorants, dont beaucoup sont des imitations de la composition chimique des colorants naturels. De plus, les progrès de la chimie organique et la compréhension de la nature des molécules ont largement bénéficié de ces découvertes [20].

#### **I.4.2. Les colorants azoïques :**

Les colorants azoïques représentent la famille la plus représentative, tant en termes d'applications, avec plus de 50% de la production mondiale de colorants, soit 800 000 tonnes, qu'en termes de multiplicité des structures étudiées, soit 60 à 70% des colorants synthétiques [21]. Les colorants azoïques ont connu un développement crucial, dans les années 1990, plus de 10 000 molécules ont été commercialisées, ces colorants sont utilisés dans des divers secteurs tels que l'industrie textile, les imprimeries, les industries, cosmétique et pharmaceutique [22].

L'industrie textile représente la majeure partie du marché de ces colorants [23]. Le terme "azoïque" désigne les composés qui présentent deux groupes alkyle ou aryle, même ou différents, reliés par le groupe fonctionnel azoïque (azoïques symétriques et asymétriques). Le groupe chromophore azoïque relie ces structures, qui sont souvent basées sur le squelette azobenzène et sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques [24].

Les colorants azoïques se déclinent en plusieurs catégories, notamment les colorants azoïques dispersés insolubles dans l'eau et les colorants mordants non ioniques. Les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, dont une large gamme de teintes, tels que le jaune, le bleu, le vert et même le noir. Toutefois une partie importante des colorants utilisés après le processus de teinture se retrouve dans les eaux usées [25].

### I.4.3. Les colorants textiles :

Pour les colorants ayant une caractéristique acide ou basique élevée, l'aversion pour la fibre est particulièrement renforcée. Les caractéristiques des colorants organiques les rendent résistants à la biodégradation et renforcent leur durabilité environnementale [25].

Ces colorants absorbent les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Le système conjugué croît à mesure que le nombre de cycles aromatiques augmente, ce qui accroît la conjugaison des doubles liaisons.

Lorsqu'un groupe auxochrome, qui donne des électrons, est attaché à un système aromatique conjugué, il rejoint la conjugaison du système. La molécule absorbe à de plus grandes longueurs d'onde et elle produit ainsi des teintes plus profondes [20].

### I.5. Classification des colorants :

Il est extrêmement difficile de classer rationnellement les colorants organiques. Le groupe azoïque, l'antraquinone, le triarylméthane et la phtalocyanine sont quelques exemples de chromophores. Certains auteurs regroupent ces colorants en fonction de leur composition chimique, en tenant compte d'autres les regroupent en fonction de la variété des technologies d'application: colorants anioniques (acides) ou cationiques (basiques) [19, 26]. Dans cette recherche, la nomenclature des colorants est désignée en fonction de leur nature chimique, comme elle est fondée sur la nature du groupe chromophore voir (**Tableau I.1**).

**Tableau I. 1 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O-)	Méthylamino(-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO) <sub>2</sub>	Alkoxy(-OR)

- Après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques sont des colorants célèbres sur le plan commercial [27]. Le chromophore est un cycle quiconque auquel peuvent être liés des groupes hydroxyle ou amino, selon sa nomenclature.
- Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent, ainsi, les homologues sélénié [23].
- Les colorants xanthines, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, peu utilisés en tant que teinture pour des rivières souterraines [22].
- Les phtalocyanines ont une composition chimique complexe basée sur l'atome de cuivre central. Les colorants de ce type sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [27].
- Les colorants nitrés sont toujours utilisés en raison de leur prix très modeste lié à la facilité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro en position ortho et par rapport à un groupe donneur d'électrons (groupes hydroxyle ou amino) [28].

## **I.6. Les dangers des effluents textiles (chargés en colorants en particulier azoïques) :**

### **I.6.1. Les dangers évidents :**

L'eutrophisation est le processus de libération de différents ions dans l'environnement, comme le phosphate, qui est utilisé comme détergent pendant le processus de finition, ou le nitrate, qui est libéré lorsque les micro-organismes attaquent les colorants [29]. Lorsque ces ions minéraux sont ajoutés en excès, la production d'eau potable peut être entravée et la vie des poissons rendue toxique [30]. En empêchant la photosynthèse dans les couches profondes des cours d'eau et des eaux calmes, leur absorption par les plantes aquatiques accélère leur croissance incontrôlée et provoque un appauvrissement en oxygène « Sous-oxygénation ». Les mécanismes naturels de contrôle ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries lorsque des quantités importantes de matières organiques sont introduites dans l'environnement par des rejets ponctuels [31]. L'oxygène présent dans un litre d'eau peut être utilisé par les bactéries après qu'elles aient dégradé 7 à 8 mg de matière organique.

**I.6.2. Les dangers à long terme :**

- **Persistence:** les colorants organiques synthétiques en particulier et les colorants azoïques, présentent une grande résistance à la dégradation biologique [25].
- **Bioaccumulation :** l'homme est exposé à des substances toxiques qui peuvent être mille fois supérieures aux concentrations initiales dans l'eau. Elle se produit lorsqu'un organisme ne dispose pas de méthode spéciale pour protéger la résorption, telle qu'un colorant, ou pour l'éliminer une fois qu'elle a été absorbée.

**I.6.3 Mutagénicité / Carcinogénicité :**

Selon les recherches, les colorants cationiques et diazoïques sont des colorants organiques synthétiques les plus nocifs [22]. Cependant, comme les groupes azoïques qui sont des attracteurs d'électrons, ils peuvent produire des déficits électroniques et hésitent à subir un catabolisme oxydatif en milieu aérobie [32].

La toxicité azoïque créée par le contact avec les colorants et leurs sous-produits n'est pas nouvelle [33]. Dès 1895, une exposition prolongée aux colorants azoïques a été associée à une augmentation des cancers de la vessie chez les ouvriers du textile [34]. Depuis, les études sur ces colorants azoïques ont montré qu'ils ont des effets cancérigènes tant chez l'homme que chez l'animal [35] (voir **Tableau I.2**).

**Tableau I. 2** : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou cancérigène :

<b>Colorants Azoïques</b>	<b>Effet mutagènes et/ou carcinogènes</b>	<b>Reference</b>
<b>A base de benzidine</b> <b>Vert, noir, rouge, et</b> <b>bleu direct</b> <b>Bleu disperse 373</b>	<b>Cancérigène</b>  <b>Cancérigène</b>	<b>Golka et al.(2004) [35]</b>  <b>Golka et al. [36]</b>
<b>Violet disperse 93</b> <b>et orange disperse</b>	<b>Très mutagène et</b> <b>Cancérigène</b>	<b>Alves de lima et al .(2007) [37]</b>
N, N dimethyl-4 aminobenzene et N-méthyl-4- aminoazobenzene	<b>Très mutagène et</b> <b>Cancérigène</b> <b>Très mutagène</b> <b>Cancérigène</b>	<b>Yahagi et al 1975 [38]</b>  <b>Chung et al .1981 [39]</b>
Rouge de méthyle et jaune de menthyle	<b>Très mutagène</b>	<b>Chung et al .1981 [39]</b>
Bleu disperse 291	<b>Mutagène</b>	<b>Umbuzeiro et al .2005 [40]</b>
3-methyl-amino, benzene	<b>Cancérigène</b>	<b>Medvedev et al .1988 [41]</b>
Orange de methyl	<b>Mutagène</b>	<b>Benmansour et al 200 [42, 43]</b>
Acide violet 7	<b>Mutagène et Cancérigène</b>	<b>Benmansour et al 2009 [44]</b>

Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après la dégradation de la molécule mère en sous-produits d'oxydation [45]. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors indirectement par leurs dérivés aminés dans certains cas [46].

Les quatre cas qui peuvent augmenter ou diminuer la toxicité du colorant sont :

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation.
- Colorant d'origine toxique qui perd sa toxicité après dégradation.
- Colorant non toxique qui reste sur la même situation après métabolisation.
- Colorant non toxique qui devient toxique après métabolisation.

D'autres substitutions telles que celles des groupes sulfonates qui permettent d'augmenter, d'une part, l'hydrosolubilité du colorant et sa fixation sur le tissu, et d'autre part, de diminuer la toxicité aussi bien des colorants d'origine que des métabolites issus [47].

La comparaison de la toxicité des molécules de type naphthol avec celle de leurs analogues dépourvues des groupes sulfonates démontre le rôle de ces groupements dans la diminution de la mutagénicité [48].

### I.7. Traitement des eaux usées :

L'un des six secteurs économiques responsables de la production de la moitié des flux de pollution industrielle est l'industrie textile. De plus en plus de personnes considèrent désormais la teinte de ces effluents comme une gêne importante. La majorité de ces traitements utilisent beaucoup d'eau. Selon la présentation d'un procédé d'ennoblissement textile [49], des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre et se dirige vers les rejets (**Tableau. I.3**) Tinctoriales de colorants azoïques (O'Neill et al. 1999, Azbar et al. 2004). [50, 51]

**Tableau I. 3** : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes

Classe de colorantes	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Basique	Acrylique	97-98	2- 3
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Directe	Cellulose	70-90	5-30
Dispersé	Synthétique	80-92	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Dispersé	Cellulose	60-70	30-40

En effet, les liaisons de Van der Waals, l'hydrogène et les interactions hydrophobes maintiennent les pigments sur les fils du textile. Le type de colorant et sa composition chimique déterminent la manière dont le colorant sera fixé, lorsque le colorant et la fibre ont des charges opposées. Une interaction électrostatique supplémentaire renforce la liaison très forte entre la fibre et le colorant au sein du complexe [52] :

Le traitement des déchets textiles consiste à éliminer les différents polluants en suivant les étapes déterminées :

La première étape : dégrillage, dessablage, déshuilage, etc et/ou de traitements physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution les plus utilisés, en deuxième étape, dans les industries textiles, d'après Hao *et al.* (2000) [49], et Dos Santos *et al.* (2007) [53], se divisent en trois types : physiques, chimiques et biologiques.

### **I.7.1. Méthodes physiques :**

#### **I.7.1.1. Filtration sur membrane :**

L'osmose inverse, la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration sont des différents types de filtration membranaire par pression hydraulique. L'osmose inverse reste le type de procédé le plus populaire parmi les quatre, tandis que la nanofiltration, elle est la meilleure pour la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [54, 55].

#### **I.7.1.2. Adsorption (sur charbon actif) :**

Le colorant passe de la phase liquide à la phase solide pendant l'adsorption [56], l'outil utilisé dans la réduction de la couleur le plus populaire est le charbon actif. Mais cette méthode fonctionne bien avec des types spécifiques de colorants cationiques [49]. Ces méthodes non destructives nécessitent également un traitement post-régénération et post-déchets solides coûteux.

#### **I.7.1.3. Méthode physico-chimique de coagulation – floculation :**

Bien que les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques soient totalement inefficaces avec les coagulants inorganiques comme l'alun, ils peuvent être utilisés pour décolorer les effluents textiles contenant des colorants de cuve et de soufre [49]. En outre, les colorants extrêmement solubles dans l'eau ne peuvent pas être utilisés avec la coagulation-floculation [57].

### **I.8. Traitements chimiques :**

Les procédures d'oxydation sont utilisées (I) pour traiter les produits chimiques organiques dangereux présents en faibles concentrations, (II) en amont des processus biologiques, (III) pour traiter les eaux usées et accélérer la biodégradation, et (IV) comme étape finale du post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

La plus populaire de ces techniques reste les procédés d'oxydation avancée (AOP), ceux-ci fonctionnent en créant une entité radicalaire hautement réactive appelée le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui a une durée de vie relativement courte, un potentiel d'oxydation élevé et une grande réactivité vis-à-vis de nombreuses molécules organiques.

### I.8.1. Quelques procédés d'oxydation avancée (POA) :

#### I.8.1.1. Réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) :

Le "réactif de Fenton", qui combine  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , s'est révélé être un oxydant puissant pour une large gamme de substrats organiques [58], y compris les phénols, les insecticides, les aromatiques polycycliques et les colorants, en particulier les azoïdes [59].

Le radical hydroxyle a été reconnu comme l'espèce oxydante dans la réaction suivante, qui est fréquemment appelée réaction de Fenton, quarante ans plus tard par Haber et Weiss (1934) [60]. La réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



lorsque le pH augmente ( $\leq 5$ ) la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par le Fe(II) augmente car, dans cette gamme de pH, la forme prédominante  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est beaucoup plus réactive que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ [61]. Les paramètres déterminant la réaction d'élimination de colorant sont : temps de contact, température, concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer ainsi que le pH. Plusieurs recherches ont montré l'efficacité de dépollution des colorants par le procédé Fenton (système  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) par le taux de minéralisation de ces derniers qui augmentent avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction [61].

#### I.8.1.2. L'Ozonation ( $\text{O}_3$ ) :

Malgré la force d'oxydant de l'ozone, la minéralisation complète par ozonation est extrêmement difficile. [62]. Le principal inconvénient de l'utilisation d'un système d'ozonation dans les bains de teinture est la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques, en plus des coûts d'investissement et d'exploitation élevés due à l'énergie électrique consommée et à la maintenance.

**I.8.1.3. Peroxonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/**

La réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène forme des radicaux hydroxyles base intermédiaire oxydants de la peroxonation.



Pour les colorants, ce procédé est plus efficace que l'ozonation mais il reste limitée par la vitesse de la réaction entre O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [63], donc l'ozonation et la peroxonation sont beaucoup mieux que le procédés d'irradiation avec UV [64].

**I.8.1.4. Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :**

La molécule de peroxyde d'hydrogène reçoit une coupure homolytique sous irradiation ultraviolette pour y aller vers deux radicaux d'hydroxyles.



La photolyse par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est moins compliquée et plus avantageuse que l'ozonation et la peroxonation et elle est moins efficace en raison du faible coefficient d'extinction UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [65]. En outre, des facteurs environnementaux tels que la température, le pH, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux ont une influence sur la formation de ces derniers [64].

Pour Shu et Huang (1995) [66], et selon ce type de procédé, les colorants acides se dégradent plus rapidement mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques. Cependant, les colorants de type réactif jaunes ou verts ont besoin plus de temps.

**I.8.1.5. Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :**

Pour mieux saisir l'efficacité de la dégradation photochimique, l'emploi de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes est utilisée : l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), un des photocatalyseurs les plus utilisés, a une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dominante pour le traitement des colorants [67].

La création du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde sont produites par l'excitation d'électrons à la surface du semi-conducteur par des photons UV dont l'énergie est plus fort à

l'énergie d'activation du semi-conducteur. Cette situation provoque la formation de trous dans les couches de valence qui sont déficientes en électrons, en teneur en oxygène et qui sont responsables de l'efficacité des procédés d'oxydatifs et de la dégradation des colorants.

### **I.8.2. Traitement par procédé de réduction catalytique utilisant un réducteur**

L'industrie du textile, du plastique, du papier et des cosmétiques produisent une grande quantité de colorants qui peuvent être mutagènes. Pour éliminer ces substances nocives, diverses techniques ont été développées, notamment l'utilisation de  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur dans le processus de réduction/décoloration. Cette approche a permis de réduire considérablement la toxicité des polluants en question et de garantir la protection de l'environnement [68, 69].

En raison de leur importante surface spécifique et de leur forte activité catalytique, les nanoparticules ont fait l'objet de recherches approfondies ces dernières années [70]. A ce titre nous citerons les exemples des réactions de couplage, de l'oxydation sélective des alcools, de l'arylation des phénols et de la réduction des contaminants de l'eau et des eaux usées et qui ne sont que des processus chimiques dans lesquels les nanoparticules ont été largement exploitées [71], l'oxyde de graphène réduit,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ , sont quelques exemples de ces matériaux.

De nombreuses recherches prouvent que la réduction du colorant en présence d'un catalyseur et de  $\text{NaBH}_4$  conduit à la conversion d'un autre colorant qui est incolore et moins toxique que le colorant mère, [72, 73].

Il convient de souligner que sans l'utilisation d'un catalyseur, la réaction d'hydrogénation des polluants organiques ne peut conduire à aucune conversion, comme l'a démontré l'étude de Baye et al. [74] où elle a prouvé que l'addition d'une solution de  $\text{NaBH}_4$  à une matière toxique telle que le "4-nitrophénol" n'entraîne aucun changement après 60 heures de réaction, après l'ajout d'un catalyseur, le 4-nitrophénol a été directement converti en 4-aminophénol [75].

### **I.9 Traitements biologiques :**

Plusieurs microorganismes sont utilisés dans le traitement biologique, tels que les champignons, les algues, les actinomycètes, les levures, dans le but de dégradation des colorants synthétiques. Ils ont montré une large efficacité. Ainsi l'attaque bactérienne a montré une bonne efficacité dans la dégradation des colorants azoïques sulfonés.

- L'efficacité dans la dégradation des colorants azoïques sulfonés connus comme étant très résistants à l'attaque bactérienne [76].

La filtration de la molécule colorante est éliminée par la membrane cellulaire, mais elle est aussi caractérisée par un certain nombre d'inconvénients :

- Performances à décolorer est très long à cause de cycle de croissance des champignons.
- La difficulté de gérance de ces microorganismes a des grands volumes.
- La dégradation extracellulaire rejette directement dans le milieu les produits qui en dérivent et qui peuvent être très toxiques pour l'environnement.
- Dans certains cas, la décoloration par les champignons et les actinomycètes est due à une adsorption membranaire du colorant et non à une biodégradation [77], ce qui déplace le problème puisque le colorant reste intact et la toxicité demeure.

Cependant, certaines bactéries ne peuvent accomplir que la première étape de la dégradation, appelée « azoréduction », ce qui donne lieu à des amines aromatiques généralement plus toxiques que la molécule mère, en optimisant les conditions de croissance pour l'oxygène, la température, le pH et l'abondance des sources de carbone et d'azote. Diverses techniques ont été conçues pour augmenter la biodégradabilité des colorants.

**I.10. Conclusion :**

Contrairement aux colorants naturels, les colorants synthétiques sont plus faciles à synthétiser et rapides à produire. Bien qu'ils soient rapides, les traitements physico-chimiques connue (tels que l'adsorption, la coagulation/floculation, la précipitation, etc.) ne sont généralement pas vraiment efficaces dans les critères de rejet requis pour le traitement des effluents industriels. Plusieurs méthode de traitement des eaux sont cité tel que les procédé d'oxydation avancée : L'Ozonation, la Peroxonation, la Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène, et la Photolyse de peroxyde d'hydrogène

La méthode de réduction catalytique reste l'une des méthodes la plus intéressante et la plus bénéfique, car elle a l'avantage d'être efficace, rapide, respectueuse de l'environnement et bon marché. Elle est facile à préparer, peu coûteuse, contrairement aux autres méthodes qui sont généralement coûteuses, lentes et compliquées.

De plus, parmi la large gamme de catalyseurs existants, les nanomatériaux qui possèdent des propriétés magnétiques. Ces derniers ont reçu un intérêt particulier en raison de leurs caractéristiques, notamment leur grande surface spécifique résultant en une haute activité de photo réduction, ainsi qu'à leur récupération très facile après l'utilisation.

## Références bibliographiques:

1. Theron, J., J.A. Walker, and T.E. Cloete, Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Critical reviews in microbiology*, 2008. **34**(1): p. 43-
2. Anjum, M., et al., Remediation of wastewater using various nano-materials. *Journal of chemistry*, 2019. **12**(8): p. 4897-4919.3. Boretti, A. and L. Rosa, Reassessing the projections of the world water development report. *NPJ Clean Water*, 2019. **2**(1): p. 1-6.
4. Damalas, C.A. and I.G. Eleftherohorinos, Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. *International journal of environmental research and public health*, 2011. **8**(5): p. 1402-1419.
5. Bolognesi, C., Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2003. **543**(3): p. 251-272.
6. Banton, M., et al., Evaluation of potential health effects associated with occupational and environmental exposure to styrene—an update. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 2019. **22**(1-4): p. 1-130.
7. Pramauro, E., et al., Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environmental science & technology*, 1997. **31**(11): p. 3126-3131.
8. Chaurasia, S. and A. Tiwari, A review on traditional water purification methods used in Rural Area. *Indian Journal of Environmental Protection*, 2016. **36**(1): p. 43-48.
9. Turner, M.C., et al., Outdoor air pollution and cancer: An overview of the current evidence and public health recommendations. *CA: a cancer journal for clinicians*, 2020. **70**(6): p. 460-479.
10. Lelieveld, J., et al., The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 2015. **525**(7569): p. 367-371.
11. dos Santos, L.R., et al., Multiple victims of carbon monoxide poisoning in the aftermath of a wildfire: a case series. *Acta medica portuguesa*, 2018. **31**(3): p. 146-151.
12. Quah, S., *International encyclopedia of public health 2016*: Academic Press.
13. Adriano, D.C., *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. Vol. 860. 2001: Springer.
14. Motuzova, G., et al., Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014. **144**: p. 241-246.
15. Pakzad, K., H. Alinezhad, and M. Nasrollahzadeh, Green synthesis of Ni@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuO nanoparticles using *Euphorbia maculata* extract as photocatalysts for the degradation of organic pollutants under UV-irradiation. *Ceramics International*, 2019. **45**(14): p. 17173-17182.
16. Qadir, M., et al., Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural water management*, 2007. **87**(1): p. 2-22.
17. Li, X., et al., Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water research*, 2018. **142**: p. 75-85.
18. Najafinejad, M.S., et al., Biosynthesis of Au nanoparticles supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polyaniline as a heterogeneous and reusable magnetic nanocatalyst for reduction of the azo dyes at ambient temperature. *Materials Science and Engineering: C*, 2019. **98**: p. 19-29.

19. Seyewetz, A. and P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles* 1896: Masson.
20. Septhum, C., UV-Vis spectroscopic study of natural dyes with alum as a mordant. 2007.
21. Ramanathan, R. and L. Ganesh, Group preference aggregation methods employed in AHP: An evaluation and an intrinsic process for deriving members' weightages. *European journal of operational research*, 1994. **79**(2): p. 249-265.
22. Caugant, D., et al., Genetic structure of *Neisseria meningitidis* populations in relation to serogroup, serotype, and outer membrane protein pattern. *Journal of Bacteriology*, 1987. **169**(6): p. 2781-2792.
23. Rapela, C., et al., Early evolution of the Proto-Andean margin of South America. *Geology*, 1998. **26**(8): p. 707-710.
24. Truxillo, D.M., T.N. Bauer, and R.J. Sanchez, Multiple dimensions of procedural justice: Longitudinal effects on selection system fairness and test-taking self-efficacy. *International journal of selection and assessment*, 2001. **9**(4): p. 336-349.
25. Pagga, U. and K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, 1994. **28**(5): p. 1051-1057.
26. Venkataraman, S., Appayya Dikshita. *The Light of Truth or Siddhanta Deepika*, 1901. **4**(12): p. 261-268.
27. Eck, T.F., et al., Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban, and desert dust aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999. **104**(D24): p. 31333-31349.
28. Pandey, S., et al., Coping with drought in rice farming in Asia: insights from a cross-country comparative study. *Agricultural Economics*, 2007. **37**: p. 213-224.
29. Yusuff, R. and J. Sonibare, Characterization of textile industries' effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest: Int. J.*, 2004. **6**(3): p. 212-221.
30. Kaushik, A., M. Singh, and G. Verma, Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 2010. **82**(2): p. 337-345.
31. Shilling, F.M. and D.T. Manahan, Energy metabolism and amino acid transport during early development of Antarctic and temperate echinoderms. *The Biological Bulletin*, 1994. **187**(3): p. 398-407.
32. Berkani, M., et al., Combination of a Box-Behnken design technique with response surface methodology for optimization of the photocatalytic mineralization of CI Basic Red 46 dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020. **13**(11): p. 8338-8346.
33. Tsuda, N., et al., *Electronic conduction in oxides*. Vol. 94. 2000: Springer Science & Business Media.
34. Rehn, L., Blasengeschwulste bei Fuchsin-Arbeiten. *Arch. Klin. Clin.*, 1895. **50**: p. 588-600.
35. Puvanewari, N., J. Muthukrishnan, and P. Gunasekaran, Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. 2006.
36. Golka, K., et al., Occupational exposure and urological cancer. *World journal of urology*, 2004. **21**: p. 382-391.
37. de Lima, R.O.A., et al., Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2007. **626**(1-2): p. 53-60.
38. Yahagi, T., et al., Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives. *Cancer Letters*, 1975. **1**: p. 91-96.
39. Chung, K.-T., G. Fulk, and A. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981. **42**(4): p. 641-648.

40. de Aragao Umbuzeiro, G., et al., The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, 2005. **60**(1): p. 55-64.
41. Medvedev, Z.A., H.M. Crowne, and M.N. Medvedeva, Age related variations of hepatocarcinogenic effect of azo dye (3'-MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization. *Mechanisms of ageing and development*, 1988. **46**(1-3): p. 159-174.
42. Silveira, E., et al., Selection of *Pseudomonas* for industrial textile dyes decolourization. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009. **63**(2): p. 230-235.
43. Mnif, I., et al., Improvement of methyl orange dye biotreatment by a novel isolated strain, *Aeromonas veronii* GRI, by SPB1 biosurfactant addition. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016. **23**: p. 1742-1754.
44. Mansour, H.B., et al., In vitro mutagenicity of Acid Violet 7 and its degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2: correlation with chemical structures. *Environmental toxicology and pharmacology*, 2009. **27**(2): p. 231-236.
45. Brown, M.A. and S.C. De Vito, Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 1993. **23**(3): p. 249-324.
46. Chung, E. and F.M. Enzinger, Infantile myofibromatosis. *Cancer*, 1981. **48**(8): p. 1807-1818.
47. Jung, W.-J., N. Mangiavacchi, and R. Akhavan, Suppression of turbulence in wall-bounded flows by high-frequency spanwise oscillations. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 1992. **4**(8): p. 1605-1607.
48. Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, 2004, Marne-la-Vallée.
49. Hao, O.J., H. Kim, and P.-C. Chiang, Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2000. **30**(4): p. 449-505.
50. Azbar, N., T. Yonar, and K. Kestioglu, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 2004. **55**(1): p. 35-43.
51. O'Neill, C., et al., Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 1999. **74**(11): p. 1009-1018.
52. Welham, K., et al., Characterization of fungal spores by laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000. **14**(5): p. 307-310.
53. Dos Santos, A.B., F.J. Cervantes, and J.B. Van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, 2007. **98**(12): p. 2369-2385.
54. Belfort, G., Fluid mechanics in membrane filtration: recent developments. *Journal of Membrane science*, 1989. **40**(2): p. 123-147.
55. Chen, J.P., et al., Membrane filtration. *Advanced physicochemical treatment processes*, 2006: p. 203-259.
56. Raghavacharya, C., Colour removal from industrial effluents: a comparative review of available technologies. *Chemical engineering world*, 1997. **32**(7): p. 53-54.
57. Robinson, T., et al., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 2001. **77**(3): p. 247-255.
58. Kondo, S., et al., Mutations in IRF6 cause Van der Woude and popliteal pterygium syndromes. *Nature genetics*, 2002. **32**(2): p. 285-289.

59. Lucas, M.S. and J.A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 2006. **71**(3): p. 236-244.
60. Fenton, H.J.H., LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894. **65**: p. 899-910.
61. Chung, J., et al., Rapamycin-FKBP specifically blocks growth-dependent activation of and signaling by the 70 kd S6 protein kinases. *Cell*, 1992. **69**(7): p. 1227-1236.
62. Alvarez, F., R.E. Lucas, and W.E. Weber, Interest rates and inflation. *American Economic Review*, 2001. **91**(2): p. 219-225.
63. Sebastian, S., et al., Colorectal cancer in inflammatory bowel disease: results of the 3rd ECCO pathogenesis scientific workshop (I). *Journal of Crohn's and Colitis*, 2014. **8**(1): p. 5-18.
64. Slokar, Y.M. and A.M. Le Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*, 1998. **37**(4): p. 335-356.
65. Hong, S.-Y. and H.-L. Pan, Nonlocal boundary layer vertical diffusion in a medium-range forecast model. *Monthly weather review*, 1996. **124**(10): p. 2322-2339.
66. Huang, S.-W., E.N. Frankel, and J.B. German, Effects of individual tocopherols and tocopherol mixtures on the oxidative stability of corn oil triglycerides. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1995. **43**(9): p. 2345-2350.
67. Bessekhoud, Y., D. Robert, and J.V. Weber, Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003. **157**(1): p. 47-53.
68. Rostami-Vartooni, A., A. Moradi-Saadatmand, and M. Mahdavi, Catalytic reduction of organic pollutants using biosynthesized Ag/C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite by red water and *Caesalpinia gilliesii* flower extract. *Materials Chemistry and Physics*, 2018. **219**: p. 328-339.
69. Bordbar, M., N. Negahdar, and M. Nasrollahzadeh, Melissa *Officinalis* L. leaf extract assisted green synthesis of CuO/ZnO nanocomposite for the reduction of 4-nitrophenol and Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, 2018. **191**: p. 295-300.
70. Alkhalayfeh, M.A., A.A. Aziz, and M.Z. Pakhuruddin, Enhancing the efficiency of polymer solar cells by embedding Au@ Ag NPs Durian shape in buffer layer. *Solar Energy*, 2021. **214**: p. 565-574.
71. Nasrollahzadeh, M., et al., Green synthesis of Pd/CuO nanoparticles by *Theobroma cacao* L. seeds extract and their catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol and phosphine-free Heck coupling reaction under aerobic conditions. *Journal of colloid and interface science*, 2015. **448**: p. 106-113.
72. Bogireddy, N.K.R., K.K.H. Anand, and B.K. Mandal, Gold nanoparticles—synthesis by *Sterculia acuminata* extract and its catalytic efficiency in alleviating different organic dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **211**: p. 868-875.
73. Narayanan, K.B. and H.H. Park, Homogeneous catalytic activity of gold nanoparticles synthesized using turnip (*Brassica rapa* L.) leaf extract in the reductive degradation of cationic azo dye. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015. **32**(7): p. 1273-1277.
74. Baye, A.F., R. Appiah-Ntiamoah, and H. Kim, Synergism of transition metal (Co, Ni, Fe, Mn) nanoparticles and “active support” Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ C for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Science of The Total Environment*, 2020. **712**: p. 135492.
75. Begum, R., et al., Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016. **18**(8): p. 1-24.
76. Meehan, C., et al., Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Environment international*, 2000. **26**(1-2): p. 75-79.

**Chapitre II : Partie 1 :**  
**Revue bibliographique sur les**  
**nanoparticules.**

**II.1.1. Introduction :**

Les nanoparticules ont connu un intérêt croissant ces dernières années en raison de leurs propriétés physicochimiques uniques qui leur confèrent une large gamme d'applications. En particulier, les nanoparticules magnétiques ont suscité un grand intérêt en raison de leur potentiel dans les domaines de la catalyse et de la biotechnologie [1, 2]. La synthèse de nanoparticules magnétiques est un domaine de recherche en évolution rapide [3, 4], et de nombreux paramètres influent sur leur composition, leur taille et leur forme. Les méthodes de production, de conservation, de fonctionnalisation et les applications des nanoparticules magnétiques sont des sujets d'intérêt majeur dans la recherche actuelle.

Les nanoparticules ont aussi été étudiées pour leur utilisation comme agents antibactériens. Les bactéries sont devenues résistantes à de nombreux antibiotiques existants, ce qui a rendu la recherche de nouveaux agents antibactériens d'autant plus importante [5, 6].

Ces derniers présentent de nombreux avantages dans ce contexte car elles peuvent pénétrer dans les cellules bactériennes et détruire les membranes cellulaires, empêchant ainsi la croissance bactérienne. Cette approche présente également l'avantage de minimiser les effets secondaires associés à l'utilisation d'antibiotiques traditionnels.

Cette première partie de ce chapitre présentera les principales caractéristiques des nanoparticules, les paramètres influents sur leur composition, ainsi que les principales nanoparticules magnétiques et leurs applications potentielles.

### II.1.2. Les Nanoparticules :

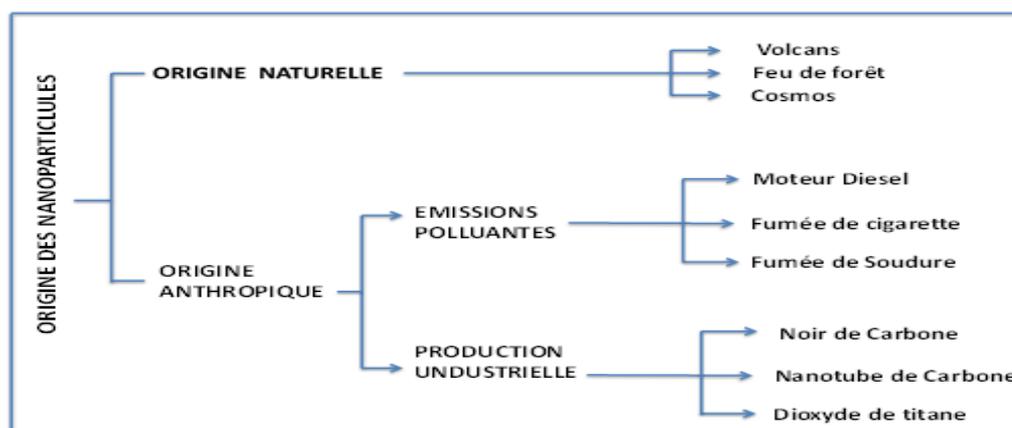
La classification des particules principalement inclus trois catégories en fonction de leur taille (diamètre) tels que les particules grossières (couvrant une plage entre 2500 et 10000 nm), les particules fines dont la taille varie entre 100 et 2500 nm et enfin, les particules ultra fines d'une taille comprise entre 1 et 100 nm [7]. Les nanoparticules sont des nano objets composées de particules ultra fines dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres dans toutes les directions et sont constituées de matériaux inorganiques ou organiques [8].

Les nanoparticules ne sont pas de simples molécules et sont composées de trois couches : la couche de surface, qui peut être fonctionnalisée avec une variété de petites molécules, d'ions métalliques, de tensioactifs et de polymères, la couche de coque, qui est un matériau chimiquement différent du noyau sous tous ses aspects, et le noyau, qui est essentiellement la partie centrale de NP et se réfère généralement au NP elle-même [9].

Ces matériaux développent des performances dans diverses applications en raison de ces caractéristiques exceptionnelles. Ils ont suscité un immense intérêt des chercheurs en raison de leurs applications potentielles dans de nombreux domaines tels que l'optique, le magnétisme, la biologie, la médecine, la céramique et la catalyse [10, 11].

### II.1.3. Classification des nanoparticules :

Les nanoparticules peuvent être classées suivant les critères de composition et leur origine selon la figure et le tableau suivants [12]



**Tableau II. 1 :** Classification des nanoparticules selon leurs compositions chimiques :

Nanoparticules inorganiques	Nanoparticules organiques
Nanoparticules A base de métal	Nanotubes de carbone
Nanoparticules à base d'oxyde métallique	Nanoparticules à base de polymères
Nano céramique	Micellaire/lipidique
Points quantiques	Liposomes

#### II.1.4. Généralités sur les propriétés des nanoparticules :

À l'échelle nanométrique, les propriétés des matériaux changent en raison de l'augmentation significative du pourcentage d'atomes à la surface du matériau [13]. Cette augmentation est due à la diminution de la taille du matériau, ce qui augmente le pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la masse du matériau.

Contrairement aux matériaux en vrac, les matériaux à l'échelle nanométrique ont des propriétés physiques variables [14]. En effet, à cette échelle, les rapports surface/volume des matériaux deviennent importants et leurs états d'énergie électronique deviennent discrets, ce qui a un impact sur leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques [15].

En général, la taille des matériaux inorganiques et organiques a une influence considérable sur leurs propriétés lorsqu'elle diminue à l'échelle nanométrique, entraînant des variations allant jusqu'aux niveaux atomiques ou moléculaires, en fonction de la taille et de la forme. Cette évolution est particulièrement significative dans le cas des catalyseurs, où la réduction de la taille peut atteindre un seul atome. [16, 17].

Ces derniers temps, cette thématique a suscité un grand intérêt. Cette propriété unique permet aux catalyseurs monoatomiques de présenter des performances catalytiques améliorées par rapport à leurs homologues de plus grande taille. Ils ont une structure plus définie et des propriétés de surface plus homogènes car, dans ce cas, aucun atome n'est perdu à l'intérieur de la nanoparticule. De plus, les catalyseurs monoatomiques supportés sont mieux définis que les sous-nano catalyseurs, qui sont plus ou moins polydispersés et donc moins sélectifs [18].

## **II.1.5. Paramètre influant sur la composition des nanoparticules :**

### **II.1.5.1. Effet de taille :**

Les propriétés des nanoparticules varient en fonction de leur taille, qu'elles soient nanométriques, micrométriques ou encore plus grandes, car lorsque la taille du système atteint ou devient inférieure aux dimensions critiques des phénomènes, des modifications significatives se produisent. Ces changements se manifestent dans plusieurs domaines [19].

### **II.1.5.2. Effet thermodynamique :**

La température du point de fusion diminue lorsque la taille des particules est assez petite, notamment au-dessous d'une taille critique, tandis qu'en condition donnée, le point de fusion est une température fixe.

### **II.1.5.3. Effet Optique :**

Lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde optique, toutes les particules métalliques nanométriques apparaissent en noir, perdant leur lustre et affichant une couleur sombre. En effet, la réflectivité de la lumière est très faible, atteignant des valeurs inférieures à 1 %.

### **II.1.5.4. Effet Magnétique :**

Le champ coercitif décroît de façon extrêmement rapide. Plus la taille des particules continue à diminuer, plus le champ coercitif devient nul une fois que l'énergie thermodynamique est supérieure à l'énergie de la barrière d'anisotropie magnétique (superparamagnétisme) [19].

### **II.1.5.5. Effet Mécanique :**

À l'échelle nanométrique, les particules présentent une grande dureté et une bonne ductilité. L'agitation mécanique est souvent utilisée pour éviter l'attraction des nanoparticules magnétiques avec les barreaux magnétiques, ce qui assure une récupération efficace des nanoparticules magnétiques.

**II.1.5.6. Effet Electronique :**

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules sont fortement influencées par leur taille et leur surface. Les particules de plus petite taille présentent une plus grande proportion d'atomes en surface, ce qui peut modifier considérablement leurs propriétés électriques, par exemple, les nanoparticules très fines peuvent présenter des propriétés uniques telles que la supraconductivité, des propriétés diélectriques et hydrodynamiques.

**II.1.5.7. Effets de surface :**

Lorsque les particules sont réduites à l'échelle nanométrique, une fraction importante de leurs atomes se trouve à la surface, ce qui entraîne un rapport surface/volume plus élevé [19].

Par conséquent, la tension de surface et l'énergie de surface augmentent, et l'effet de surface devient le facteur dominant dans les propriétés des nanoparticules. Cela confère aux Nps diverses caractéristiques et applications spéciales, mais peut également favoriser leur agglomération et modifier leurs propriétés.

**II.1.6. Les nanoparticules magnétiques :**

Les matériaux magnétiques présentent des propriétés fascinantes qui suscitent l'intérêt de la communauté scientifique depuis longtemps [20].

Ils peuvent être attirés ou repoussés par un champ magnétique externe en fonction de leur magnétisme inhérent, et sont généralement classés en cinq catégories : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques.

Les nanoparticules magnétiques sont composées généralement d'éléments magnétiques tels que le nickel, le cobalt, le fer et leurs dérivées. Ces nanoparticules ont de nombreuses applications dans différents domaines telles que la catalyse [21], la biomédecine [22], l'électronique et le stockage de données [23], ainsi que dans l'hyperthermie [24].

### II.1.7. Avantage des nanoparticules magnétiques :

Les nanoparticules magnétiques de taille comprise entre 10 et 50 nm ont des applications prometteuses, et présentent plusieurs avantages, tel que :

- Amélioration de la stabilité colloïdale et la résistance à l'agrégation en réduisant l'interaction magnétique des nanoparticules après l'élimination du champ magnétique appliqué. Pour obtenir cela, la taille des NPMs doit avoir des caractéristiques superparamagnétiques, donc la taille critique nécessaire pour obtenir ces propriétés et pour éviter aussi les précipitations dues aux forces de gravitation [25].
- Une petite taille des NPMs signifie une plus grande surface pour un certain volume. L'efficacité du processus de revêtement s'améliore ainsi, conduisant à encore plus de résistance à l'agglomération, et à un meilleur ciblage [26].
- Les NPMs peuvent être stables dans l'eau à  $\text{pH} = 7$  et dans un environnement physiologique.

### II.1.8. Les nanoparticules magnétiques :

En 1930, Yogoro Kato et Takeshi Takei, de l'Institut de Technologie de Tokyo, ont synthétisé le composé de ferrite pour la première fois [27]. Ces matériaux sont électriquement résistives et magnétiquement ferromagnétiques [28], très stables ils peuvent être fabriqués avec une grande variété de propriétés [29]. En raison de l'étendue du champ d'application de ces matériaux, les chercheurs en science des matériaux ont accordé une attention particulière à l'amélioration de leurs propriété [30].

Les ferrites sont classées en quatre catégories selon leur structure : les garnets, les orthoferrites, les ferrites hexagonaux et les ferrites spinelles [31]. Cette dernière catégorie est la plus importante et se réfère à une structure cubique avec une formule générale de  $AB_2O_4$  où  $A$  représente un cation divalent et  $B$  un cation trivalent [32].

Les ferrites spinelles sont des structures cubiques très compactes contenant du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) comme cation trivalent, donnant la formule structurale complète de  $AF_2O_4$ . Le cation divalent ( $A$ ) peut être du fer, du nickel, du zinc, du cobalt, du manganèse, du magnésium, du cuivre, du cadmium ou leurs combinaisons.

Les ferrites spinelles, également, connues sous le nom de ferro-spinels ou ferrites cubiques, sont des semi-conducteurs par nature [33].

Leur attractivité pour les chercheurs est due à leurs propriétés magnétiques et électriques remarquables, telles qu'une magnétisation à saturation élevée, une grande magnéto-cristallinité et une capacité d'absorption élevée [34].

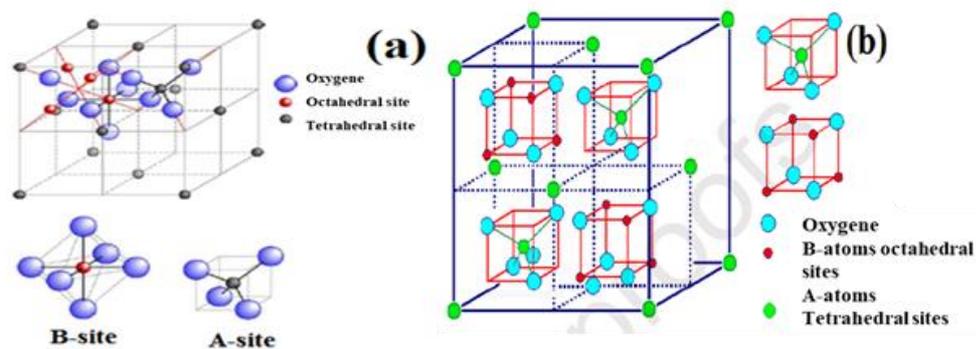
Traditionnellement utilisées dans le domaine de l'absorption des micro-ondes en raison de leur capacité à absorber les ondes, les ferrites spinelles présentent des propriétés telles que des pertes magnétiques importantes et de grandes résistivités, les rendant adaptées aux absorbeurs de micro-ondes [35]. De plus, leur stabilité thermodynamique élevée, leur conductivité électrique élevée et leur résistance à la corrosion en font des matériaux adaptés à la métallurgie et à d'autres domaines à haute température [36].

### II.1.8.1. Structure de spinelle ferrites :

Les cations A et B peuvent occuper deux sites différents, à savoir des sites octaédriques et tétraédriques dans les sous-réseaux CFC [37]. Les spinelles possèdent deux fois plus de sites métalliques tétraédriques que de sites octaédriques.

La maille élémentaire est constituée de 32 atomes d'anions divalents composant un réseau d'empilement compact de type cubique à faces centrées CFC qui délimite les sites tétraédriques et octaédriques dans lesquels seront insérés les cations métalliques [38]. La structure cristalline d'un matériau peut être déterminée par l'emplacement de ses atomes dans l'espace, il y a 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques, chacun contenant des atomes de différents éléments.

Cependant, seuls huit des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques sont occupés par des atomes. Cela signifie que la plus petite maille cubique de cette structure cristalline contient uniquement huit groupes formulaires de type  $AB_2X_4$ .



**Figure II. 1** : Structure de spinelle ferrites reporter par (a) Özgür et al. [37], et (b) Issa et al. [38].

Sur la base de la distribution des ions métalliques divalents et des ions ferriques trivalents sur les deux sites cationiques, les ferrites de spinelle peuvent être classés en deux catégories [39]

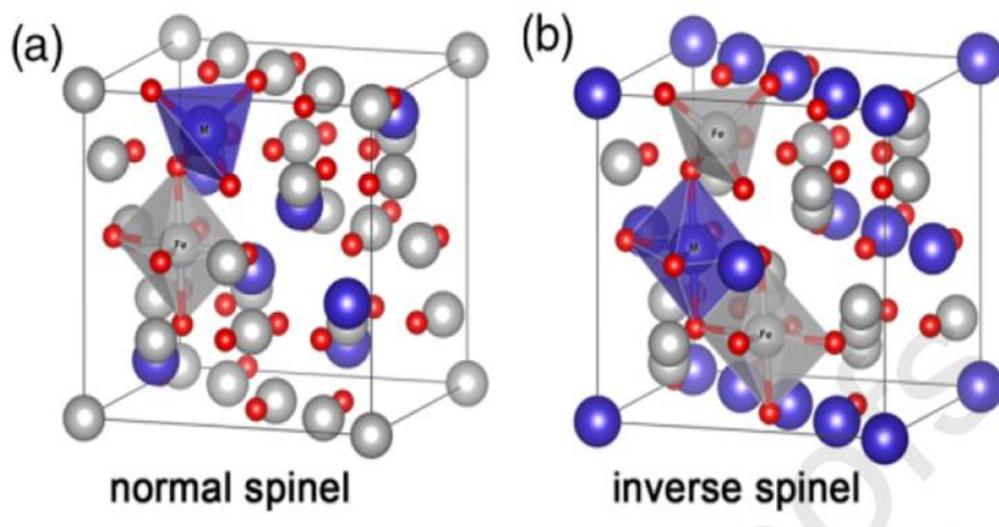
#### a) Spinelles normaux :

Ces ferrites possèdent 8 cations métalliques divalents ( $M^{2+}$ ) sur 8 sites A et 16 trivalents ( $Fe^{3+}$ ) sur les 16 sites B, selon la formule :  $[M^{2+}\downarrow]_A [Fe^{3+}\uparrow]_B O_4$  où la flèche  $\downarrow$  et  $\uparrow$  représentant les directions de spin opposées des sites A et B respectivement (**Fig.II.3**). Ici, les ions ( $Fe^{3+}$ ) jouent le rôle de modificateurs de réseau, tandis que les ions ( $M^{2+}$ ) jouent le rôle de formateurs de réseau.  $ZnFe_2O_4$ ,  $CdFe_2O_4$  sont des exemples de ferrites spinelles normaux.

#### b) Spinelles inverses :

Ces ferrites spinelles possèdent 8 cations métalliques divalents ( $M^{2+}$ ) sur 8 des 16 sites B disponibles, et 16 cations ferriques trivalents ( $Fe^{3+}$ ) sur 8 sites A et les 8 sites B restants, selon la formule :  $[Fe^{3+}\downarrow]_A [M^{2+}\uparrow Fe^{3+}\uparrow]_B O_4$  où les flèches  $\downarrow$  et  $\uparrow$  représentent les directions de spin opposées des sites A et B respectivement (**Fig.II.3**).

Dans le cas des spinelles inverses, les ions  $Fe^{3+}$  agissent à la fois en tant que formateurs et modificateurs de réseaux tant qu'ions.  $Fe_3O_4$  (magnétite ou ferrite),  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ [40], les ferrites Ni-Zn sont des exemples de ferrites de spinelle inverse [37, 41].



**Figure II. 2 :** structure CFC (a) spinelles normal , (b) spinelles inverses [42].

### II.1.8.2. Nickel spinelle ferrites :

Les ferrites spinelles avec du nickel (Ni) comme cation divalent sont appelées Nickel spinelle ferrites. Le Ni-ferrite est un matériau hautement résistif avec une résistivité supérieure à  $10^9 \Omega \text{ cm}$  [43]. La ferrite de nickel possède une structure spinelle inverse avec 8 sites tétraédriques (sites A) qui sont occupés par les ions  $Fe^{3+}$  et 16 sites octaédriques (sites B) qui sont occupés par les ions  $Fe^{3+}$  et  $Ni^{2+}$  en proportion égale.

Pour les nickels de ferrites pures, le degré d'inversion est de 1, en raison de leur résistivité électrique élevée, faible coercivité, une aimantation à saturation modérée et de faibles pertes par hystérésis. Les nickels de ferrites sont classés dans la classe des ferrites douces ces matériaux doux, offrent également d'autres propriétés favorables, telles qu'un haut niveau de sécurité, [44].

Grâce à ces caractéristiques, ces ferrites sont utilisées avec succès dans une large gamme d'applications telles que : dans les domaines biomédicales et diagnostic médical [45], catalyseurs [46, 47], stockage d'énergie dans les supercondensateurs, biotechnologie [48], ferrofluides [49], aimants permanents [50], fluides magnétiques [51], purification de l'eau [51] et bien d'autres encore.

La fabrication de nickel ferrites, pour différentes applications, nécessite l'utilisation de plusieurs techniques de synthèse. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on peut citer la synthèse hydrothermale [52], la décomposition [53], la co-précipitation [54-56], la combustion [57], la microémulsion [58], la sonochimie [59] et la réduction chimique [60].

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, et le choix dépend des exigences spécifiques de chaque application. La méthode de co-précipitation est particulièrement efficace pour produire des ferrites spinelles de haute qualité et en grandes quantités en un temps record. Cependant, elle nécessite une surveillance attentive du pH pour assurer la pureté de la ferrite spinelle.

**II.1.9. Conclusion :**

Cette première partie de ce chapitre couvre différentes méthodes de production, de conservation, de fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques, ainsi que les caractéristiques magnétiques des systèmes nanostructures. Les avancées significatives dans le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules magnétiques ont été réalisées grâce à des techniques telles que la co-précipitation, la décomposition, la réduction thermique, la synthèse de micelles et la synthèse hydrothermale. De plus, les possibilités d'utilisation des nanoparticules magnétiques en catalyse et en biotechnologie ont été explorées, notamment en tant que blocs de construction pour créer une variété de systèmes fonctionnels.

## Reference Bibliographies :

1. Shubayev, V.I., T.R. Pisanic II, and S. Jin, Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Advanced drug delivery reviews*, 2009. **61**(6): p. 467-477.
2. Hansen, M.F. and S. Mørup, Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998. **184**(3): p. L262-274.
3. Gupta, A.K. and M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *biomaterials*, 2005. **26**(18): p. 3995-4021.
4. Lopez Perez, J., et al., Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. *The journal of physical chemistry B*, 1997. **101**(41): p. 8045-8047.
5. Das, C.A., et al., Antibacterial activity of silver nanoparticles (biosynthesis): A short review on recent advances. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020. **27**: p. 101593.
6. Page-Clisson, M.-E., et al., Drug targeting by polyalkylcyanoacrylate nanoparticles is not efficient against persistent Salmonella. *Pharmaceutical research*, 1998. **15**: p. 544-549.
7. Venturin, D., et al. A nanoparticle-based ferromagnetic dielectric Fe/Co composite for RF integrated inductors. in *2007 European Microwave Conference*. 2007. IEEE.
8. Sun, Y., et al., Memory effects in an interacting magnetic nanoparticle system. *Physical review letters*, 2003. **91**(16): p. 167206.
9. LaConte, L., N. Nitin, and G. Bao, Magnetic nanoparticle probes. *Materials today*, 2005. **8**(5): p. 32-38.
10. Koh, I. and L. Josephson, Magnetic nanoparticle sensors. *sensors*, 2009. **9**(10): p. 8130-8145.
11. Mornet, S., et al., Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *Journal of materials chemistry*, 2004. **14**(14): p. 2161-2175.
12. Braga, D. and F. Grepioni, From molecule to molecular aggregation: clusters and crystals of clusters. *Accounts of chemical research*, 1994. **27**(2): p. 51-56.
13. Eustis, S. and M.A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical society reviews*, 2006. **35**(3): p. 209-217.
14. Guerrini, L., R.A. Alvarez-Puebla, and N. Pazos-Perez, Surface modifications of nanoparticles for stability in biological fluids. *Materials*, 2018. **11**(7): p. 1154.
15. Astruc, D., *Introduction: nanoparticles in catalysis*, 2020, ACS Publications. p. 461-463.
16. Kang, N., et al., Visible-Light Acceleration of H<sub>2</sub> Evolution from Aqueous Solutions of Inorganic Hydrides Catalyzed by Gold-Transition-Metal Nanoalloys. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020. **12**(48): p. 53816-53826.
17. Wang, C., et al., Hydrogen generation upon nanocatalyzed hydrolysis of hydrogen-rich boron derivatives: recent developments. *Accounts of Chemical Research*, 2020. **53**(10): p. 2483-2493.
18. Peltier, J.L., et al., Absolute templating of M (111) cluster surrogates by galvanic exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 2020. **142**(38): p. 16479-16485.
19. Fivel, M., *Les nanosciences, Tome2*, 2006, Nanomatériaux et Nanochimie.
20. Pullar, R.C., Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012. **57**(7): p. 1191-1334.
21. Rossi, L.M., et al., Magnetic nanocatalysts: supported metal nanoparticles for catalytic applications. *Nanotechnology Reviews*, 2013. **2**(5): p. 597-614.

22. Cardoso, V.F., et al., Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Advanced healthcare materials*, 2018. **7**(5): p. 1700845.
23. Ansari, S.M., et al., Particle size, morphology, and chemical composition controlled CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable magnetic properties via oleic acid based solvothermal synthesis for application in electronic devices. *ACS Applied Nano Materials*, 2019. **2**(4): p. 1828-1843.
24. Liu, X.L. and H.M. Fan, Innovative magnetic nanoparticle platform for magnetic resonance imaging and magnetic fluid hyperthermia applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014. **4**: p. 38-46.
25. Bañobre-López, M., A. Teijeiro, and J. Rivas, Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, 2013. **18**(6): p. 397-400.
26. Hinotsu, T., et al., Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process. *Journal of applied physics*, 2004. **95**(11): p. 7477-7479.
27. Okamoto, A. The invention of ferrites and their contribution to the miniaturization of radios. in *2009 IEEE Globecom Workshops*. 2009. IEEE.
28. Abraham, T., Economics of ceramic magnet. *American Ceramic Society Bulletin*, 1994. **73**(8): p. 62-65.
29. Sousa, M.H., et al., New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(6): p. 1168-1175.
30. Singhal, S., et al., Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites (Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Journal of Solid State Chemistry*, 2005. **178**(10): p. 3183-3189.
31. Tolani, S.C., A. Golhar, and K. Rewatkar. A review of morphological, structural behaviour and technological applications of ferrites. in *AIP Conference Proceedings*. 2019. AIP Publishing LLC.
32. Atiq, S., et al., Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 2017. **43**(2): p. 2486-2494.
33. Ditta, A., et al., Structural, magnetic and spectral properties of Gd and Dy co-doped dielectrically modified Co-Ni (Ni<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ferrites. *Physica B: Condensed Matter*, 2017. **507**: p. 27-34.
34. Liu, Q., et al., Influence of nickel-zinc ratio on microstructure, magnetic and dielectric properties of Ni (1-x) Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. *J. Ceram. Process. Res*, 2012. **13**(2): p. 110-116.
35. Xie, J., et al., Microwave-absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2007. **314**(1): p. 37-42.
36. Olsen, E. and J. Thonstad, Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. **29**(3): p. 293-299.
37. Özgür, Ü., Y. Alivov, and H. Morkoç, Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 2009. **20**(9): p. 789-834.
38. Issa, B., et al., Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. *International journal of molecular sciences*, 2013. **14**(11): p. 21266-21305.
39. Pardavi-Horvath, M., Microwave applications of soft ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000. **215**: p. 171-183.

40. Patange, S.M., et al., Cation distribution study of nanocrystalline NiFe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ferrite by XRD, magnetization and Mössbauer spectroscopy. *physica status solidi (a)*, 2012. **209**(2): p. 347-352.
41. Ünal, B. and A. Baykal, Effect of Zn substitution on electrical properties of nanocrystalline cobalt ferrite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014. **27**(2): p. 469-479.
42. Taffa, D.H., et al., Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (M<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) for water splitting: a mini-review. *Journal of Photonics for Energy*, 2016. **7**(1): p. 012009.
43. Verma, A., et al., Development of a new soft ferrite core for power applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006. **300**(2): p. 500-505.
44. Ishino, K. and Y. Narumiya, Development of magnetic ferrites: control and application of losses. *American Ceramic Society Bulletin*, 1987. **66**(10): p. 1469-1474.
45. Rahimi, M., M. Eshraghi, and P. Kameli, Structural and magnetic characterizations of Cd substituted nickel ferrite nanoparticles. *Ceramics international*, 2014. **40**(10): p. 15569-15575.
46. Ramankutty, C. and S. Sugunan, Surface properties and catalytic activity of ferros spinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **218**(1-2): p. 39-51.
47. Rawat, J., et al., Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core. *Materials Science and Engineering: C*, 2007. **27**(3): p. 540-545.
48. Ounnunkad, S., -Antimicrobial Nanomaterials in the Textile Industry, in *Bionanotechnology II2011*, CRC Press. p. 364-383.
49. Misra, R., Core-shell magnetic nanoparticle carrier for targeted drug delivery: challenges and design. *Materials Technology*, 2010. **25**(3-4): p. 118-126.
50. Akhtar, M.N., et al., Evaluation of structural, morphological and magnetic properties of CuZnNi (Cu<sub>x</sub>Zn<sub>0.5-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanocrystalline ferrites for core, switching and MLCI's applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. **421**: p. 260-268.
51. Huo, J. and M. Wei, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, 2009. **63**(13-14): p. 1183-1184.
52. Usami, K. and M. Isobe, Low-temperature photooxygenation of coelenterate luciferin analog synthesis and proof of 1, 2-dioxetanone as luminescence intermediate. *Tetrahedron*, 1996. **52**(37): p. 12061-12090.
53. Kenfack, F. and H. Langbein, Influence of the starting powders on the synthesis of nickel ferrite. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2006. **41**(8): p. 748-758.
54. Wolska, E., et al., Defect structures in cadmium-nickel ferrites. *Solid state ionics*, 1992. **51**(3-4): p. 231-237.
55. Lee, J.-H., et al., Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001. **325**(1-2): p. 276-280.
56. Khan, K., et al., Structural, dielectric, and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Co ferrites. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 2012. **25**(8): p. 2707-2711.

57. Yousefi, M., et al., Preparation of cobalt–zinc ferrite ( $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) nanopowder via combustion method and investigation of its magnetic properties. *Materials Research Bulletin*, 2010. **45**(12): p. 1792-1795.
58. Misra, R., et al., Synthesis of nanocrystalline nickel and zinc ferrites by microemulsion technique. *Materials science and technology*, 2003. **19**(6): p. 826-830.
59. Shafi, K.V., et al., Sonochemical preparation of nanosized amorphous  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(33): p. 6409-6414.
60. Carta, D., et al.,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in an aerogel silica matrix: an X-ray absorption study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(40): p. 15623-15630.

# **Chapitre II- Partie 2 : Revue bibliographique sur l'activité antibactérienne.**

### **II.2.1. Introduction :**

L'identification et la caractérisation des infections bactériennes sont devenues des éléments cruciaux dans le traitement antibiotique traditionnel. Toutefois, la montée de la résistance bactérienne aux antibiotiques connus [1-3], ainsi que la contamination fréquente dans les environnements cliniques, sont des préoccupations croissantes pour le réseau mondial de la santé [4]. En conséquence, une attention accrue est nécessaire pour développer de nouvelles méthodes de traitement efficace des infections bactériennes, afin de limiter la propagation de ces infections et de préserver l'efficacité des antibiotiques existants [5]. Ainsi plusieurs travaux ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent d'importants avantages par rapport aux agents organiques [6].

### **II.2.2. Généralités sur les bactéries :**

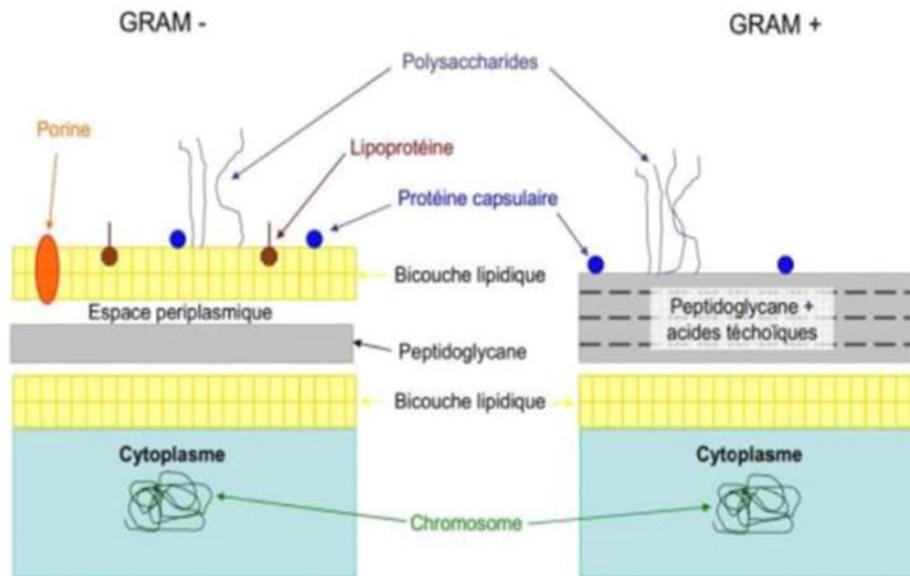
Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes qui sont présents dans l'air et l'eau. Elles sont les êtres vivants les plus anciennes et les plus nombreuses de la planète. Les bactéries se présentent sous deux formes : les Cocci, qui ont une forme sphérique, et les bacilles, qui sont allongées. Les cellules bactériennes sont entourées d'une paroi qui est une caractéristique essentielle permettant de les diviser en deux groupes en fonction des différences de structure et de constitution moléculaire de cette paroi. [7] [8]

#### **II.2.2.1. Les bactéries à Gram positif (+) :**

Leur paroi est composée essentiellement d'un peptidoglycane épais (ou muréine), qui est traversée par des acides téichoïques et lipotéichoïques. (ex : *Staphylococcus aureus*). [8]

#### **II.2.2.2 Les bactéries à Gram Négatif (-) :**

Leur paroi possède un peptidoglycane fin localisé au-dessous d'une bicouche lipidique surmontée par des lipopolysaccharides. (ex : *Escherichia coli*) [9].



**Figure II. 3 :** Schématisation de deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif.

### II.2.3. Aperçu des bactéries courantes : *E. coli*, *S. aureus* et *P. aeruginosa*

Les bactéries sont partout dans notre environnement, certaines sont inoffensives, tandis que d'autres peuvent causer des maladies. Les trois des bactéries les plus courantes qui affectent les humains sont les suivantes :

#### II.2.3.1. *Escherichia Coli* :

Les *Escherichia coli* (en abrégé *E. coli*) sont des bactéries présentes dans l'environnement. Les aliments et les intestins des personnes et des animaux, les *E. coli* constituent un groupe de bactéries vaste et diversifié. Bien que la plupart des souches d'*E. coli* soient inoffensives, sa longueur varie de 2 à 6  $\mu\text{m}$  alors que sa largeur est de 1,1 à 1,5  $\mu\text{m}$ , d'autres peuvent rendre malade [10]. Certains types d'*E. coli* peuvent provoquer des gastro-entérites, tandis que d'autres provoquent des infections des voies urinaires, des maladies respiratoires et des pneumonies, ainsi que d'autres maladies [11].

#### II.2.3.2. *Staphylococcus Aureus* :

Le *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) est reconnue, depuis longtemps, comme l'une des plus importantes bactéries à l'origine de maladies chez l'homme. C'est la principale cause d'infections de la peau et des tissus mous, comme les abcès (furoncles), les furoncles et la cellulite [12].

Bien que la plupart des infections à staphylocoque ne soient pas graves, *S. aureus* peut provoquer des infections graves telles que des infections du sang, des pneumonies ou des infections des os et des articulations [13].

#### **II.2.3.3. Pseudomonas Aeruginosa :**

Appartenant à la famille des Pseudomonaceae, il s'agit d'un bacille Gram négatif droit ou légèrement incurvé, d'une taille de 2-4 microns, et mobile en raison de la présence d'un flagelle polaire. En ce qui concerne son métabolisme, il est aérobie (bien qu'il puisse se développer dans des conditions anaérobies en utilisant du nitrate), catalase positive et oxydase positive [14]. Il se caractérise par la production d'une variété de pigments, telles que la pyocyanine (bleu-vert), la pioverdine (pigment fluorescent jaune-vert) et la piorubine (rouge) [11].

#### **II.2.4. Matériaux composites antibactériens :**

Les matériaux antibactériens se divisent en deux grandes catégories ; les matériaux composites antibactériens inorganiques-inorganiques et les matériaux composites antibactériens organiques-inorganiques [15]. La majorité des matériaux composites antibactériens inorganiques-inorganiques utilisent des cations inorganiques possédant une activité antibactérienne potentielle connue telle que les métaux lourds du type  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Les matériaux antibactériens composites organiques-inorganiques utilisent des cations ou des molécules organiques, antibiotiques (pouvant générer une activité antibactérienne) [16-18].

#### **II.2.5. Mode d'action biologique :**

Les agents antibactériens sont capables de perturber plusieurs processus fondamentaux des bactéries au niveau moléculaire. La mesure des concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour empêcher la croissance d'une population bactérienne spécifique est une méthode essentielle pour évaluer leur efficacité.

En outre, divers éléments peuvent affecter l'action des matériaux antibactériens, reflétant les interactions entre ces matériaux et les bactéries ciblées [19]. Ainsi, l'effet antibactérien peut se manifester par :

- Un ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- Un résultat d'un équilibre entre l'effet antibactérien et la croissance bactérienne.

L'effet antibactérien change en fonction de ces facteurs :

- Le temps de contact entre l'agent antibactérien et la bactérie.
- La concentration de l'agent antibactérien.
- Les conditions physico-chimiques du milieu de culture étudié.
- Le nombre et l'état des bactéries (état de souche).

### **II.2.6. Conclusion :**

La résistance bactérienne aux antibiotiques est un problème majeur pour la santé publique mondiale. Il est donc essentiel de développer de nouvelles méthodes efficaces pour lutter contre les infections bactériennes, tout en préservant l'efficacité des antibiotiques existants. Les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent des avantages considérables par rapport aux agents organiques et ont donc attiré l'attention de la recherche. La connaissance des différentes caractéristiques des bactéries, telles que leur structure et leur métabolisme, est essentielle pour concevoir des matériaux composites antibactériens efficaces. Les bactéries courantes telles que *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* sont des cibles importantes pour le développement de nouveaux traitements antibactériens.

En résumé, le développement de matériaux composites antibactériens inorganiques-inorganiques peut être une solution efficace pour lutter contre la résistance bactérienne aux antibiotiques et pour prévenir la propagation des infections bactériennes.

**Références bibliographiques:**

1. Ravindar, L., et al., Aryl fluorosulfate analogues as potent antimicrobial agents: SAR, cytotoxicity and docking studies. *Bioorganic Chemistry*, 2018. **81**: p. 107-118.
2. Zhang, X., et al., Master mechanisms of *Staphylococcus aureus*: consider its excellent protective mechanisms hindering vaccine development! *Microbiological research*, 2018. **212**: p. 59-66.
3. Zha, G.-F., et al., Discovery of novel aryloethanesulfonyl fluorides as potential candidates against methicillin-resistant of *Staphylococcus aureus* (MRSA) for overcoming multidrug resistance of bacterial infections. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2019. **162**: p. 364-377.
4. Bush, K., et al., Tackling antibiotic resistance. *Nature Reviews Microbiology*, 2011. **9**(12): p. 894-896.
5. Sharma, P.K., et al., Synthesis and biological evaluation of some 4-functionalized-pyrazoles as antimicrobial agents. *European journal of medicinal chemistry*, 2011. **46**(4): p. 1425-1432.
6. Sirelkhatim, A., et al., Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-micro letters*, 2015. **7**(3): p. 219-242.
7. Zapun, A., T. Vernet, and M.G. Pinho, The different shapes of cocci. *FEMS microbiology reviews*, 2008. **32**(2): p. 345-360.
8. Yoch, D.C. and R.C. Valentine, Ferredoxins and flavodoxins of bacteria. *Annual Reviews in Microbiology*, 1972. **26**(1): p. 139-162.
9. Albesa, I., et al., A thiol-activated hemolysin in Gram-negative bacteria. *Canadian journal of microbiology*, 1985. **31**(3): p. 297-300.
10. Murray, R., P. Steed, and H. Elson, The location of the mucopeptide in sections of the cell wall of *Escherichia coli* and other gram-negative bacteria. *Canadian journal of microbiology*, 1965. **11**(3): p. 547-560.
11. Couvreur, P., E. Fattal, and A. Andremont, Liposomes and nanoparticles in the treatment of intracellular bacterial infections. *Pharmaceutical research*, 1991. **8**: p. 1079-1086.
12. Kreuter, J., Liposomes and nanoparticles as vehicles for antibiotics. *Infection*, 1991. **19**(Suppl 4): p. S224-S228.
13. Rathnayake, W., et al. Antimicrobial Activities of Various Colors of Silver Nanoparticles. in *Asian International Conference on Materials, Minerals and Polymer (MAMIP 2012)*. 1971.
14. Steuhl, K., et al., Relevance of host-derived and bacterial factors in *Pseudomonas aeruginosa* corneal infections. *Investigative ophthalmology & visual science*, 1987. **28**(9): p. 1559-1568.
15. Mirila, D., et al., SILVER NANOPARTICLES INCORPORATED IN PHYLLOSILICATES—SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS. Education, 1983.
16. Gong, P., et al., Preparation and antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Ag nanoparticles. *Nanotechnology*, 2007. **18**(28): p. 285604.
17. Kim, Y.H., et al., Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticle formed on the surface of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(49): p. 24923-24928.
18. Salem, W., et al., Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*. *International Journal of Medical Microbiology*, 2015. **305**(1): p. 85-95.
19. Pang, H., F. Gao, and Q. Lu, Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide. *Chemical Communications*, 2009(9): p. 1076-1078.

# **Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des ferrites de Nickel**

### III.1. Introduction :

Ce troisième chapitre rapport un travail original sur la préparation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  avec différents contre-ions en utilisant la méthode de Co-précipitation chimique dans le but de contrôler leur taille de cristallite.

Pour étudier la contribution individuelle de la taille des cristallites et de la déformation du réseau, plusieurs méthodes de calcul sont utilisées : comme la formule de Scherrer, Williamson-Hall et du graphe de déformation de la taille SSP. La méthode de préparation détermine non seulement les caractéristiques des produits comme la taille et la forme, mais aussi leurs propriétés physiques.

D'autres facteurs peuvent influencer la taille des nanoparticules de ferrite de nickel obtenue, notamment la méthode de synthèse, le pH, la température utilisée, la pression, mais aussi le contre-ion choisi [1, 2]. Dans le cadre de notre présent travail, nous avons choisi de recourir à une technique de synthèse chimique particulièrement avantageuse en raison de sa simplicité, de son coût modéré, de sa reproductibilité. Cette méthode, connue sous le nom de co-précipitation chimique, s'avère prometteuse pour la production de nanoparticules magnétiques de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dans des conditions de chimie verte.

Dans le but de faire varier le anion précurseur fer entre les ions chlorure et sulfate pendant la préparation de nanoparticules de ferrite de nickel pour obtenir des échantillons de ferrite de nickel à base de  $\text{FeCl}_2$ , et un autre à base de  $\text{FeSO}_4$ .

La structure de ces particules, la morphologie et d'autres caractéristiques peuvent être contrôlées en optimisant la température de réaction et le temps de vieillissement, le pH de solution, le rapport des sels métalliques. Tout en tenant en compte de l'effet du contre ion (chlorure, sulfates, nitrates), un calcul de la taille des cristallites de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  via l'équation de Scherrer, le modèle de déformation uniforme de Williamson Hall (UDM), et la méthode du graphe taille-déformation (SSP) avec l'estimation de la valeur ( $\epsilon$ ), a été effectué pour les deux catalyseurs.

### III.2. Paramètres de synthèse :

Certains paramètres sont importants pour influencer la synthèse et les propriétés finales des particules de ferrites nanocristallines préparées. Ces paramètres comprennent les concentrations

(rapport) des précurseurs chimiques de départ, la température de réaction et le pH du milieu [3]. Les contre ions [4], le temps de vieillissement, la présence/absence d'agent tensioactif, etc... sont aussi parmi ces paramètres.

### **III.2.1. Effet des anions précurseurs :**

Les anions précurseurs : chlorure, sulfates et nitrates utilisés dans la réaction chimique affectent les propriétés ultimes des particules acquises. Dans la synthèse de particules de ferrite non cristalline à base de Nickel Fer, Cobalt, Cuivre, ils sont utilisés sous forme de chlorure, sulfate ou de nitrates [4].

### **III.2.2. Taux de mélange des réactifs :**

Pour contrôler la taille des particules produites, le taux de mélange des réactifs joue un rôle important. La formation de particules dans la co-précipitation implique deux processus qui sont la nucléation et la croissance successive des particules. La taille des particules et la distribution des tailles dépendent des taux relatifs de ces deux processus. Nous pouvons avoir une distribution de petite taille par la création de nouveaux noyaux et la croissance des particules créées simultanément.

Des particules de petites tailles peuvent être obtenues par formation rapide de nucléation et faible taux de croissance. Cette condition est obtenue par un ajout rapide avec mélange dynamique de réactifs. D'un autre côté, une vitesse de mélange lente conduit à une distribution de grande taille. Par conséquent, pour avoir une petite taille avec une dispersion de taille mince et des particules chimiquement homogènes, nous avons besoin du mélange rapide des réactifs.

### **III.2.3. Influence de la température :**

Pour une chaque réaction chimique, l'énergie d'activation requise est différente pour différents réactifs, ainsi l'énergie d'activation calculée à partir de la cinétique de réaction pour les ferrites diverses augmente avec la séquence indiquée ci-dessous dans la plage de température de 20°C à 100°C. EA (ferrite Ni) > EA (ferrite Co) > EA (ferrite Zn), l'augmentation de la température dans cette plage augmente le taux de formation de particules de ferrites.

### **III.2.4. Rôle du pH dans la réaction :**

Dans la synthèse des ferrites par de Co-précipitation, le rendement augmente avec l'augmentation du pH de 6,8 à 8,6.

En outre, l'augmentation du pH de 8,6 à 10 n'entraîne qu'une augmentation mineure du rendement, mais un accroissement supplémentaire du pH de 12,5 à 14 donne une augmentation considérable du rendement. De plus, à des valeurs de pH plus élevées, la taille des particules reste plus petite en raison de la création simultanée de sites de nucléation.

### III.2.5. Concentration de réactifs :

Pour un meilleur mélange de la solution réactionnelle, des solutions molaires de 0,2 à 0,4 sont généralement prises pour la synthèse des particules de ferrite. Une suspension à faible viscosité est essentielle pour un taux de mélange plus élevé. Alors qu'avec une concentration supérieure à 0,5 molaire, un mélange extensif par agitateur devient difficile en raison d'une viscosité plus élevée.

### III.2.6. Rôle de la base de Co-précipitation :

Le choix de produit alcalin dans la Co-précipitation est très important dans les procédés de synthèse pour la préparation de particules de ferrite nanocristalline, typiquement, la base NaOH qui est le plus utilisé. L'effort avec KOH et NH<sub>4</sub>OH ne sont pas avéré utile.

### III.2.7. Étape de Co-précipitation :

Dans la phase initiale, des hydroxydes solides de métaux très dispersés sous forme de particules colloïdales sont acquis par précipitation simultanée de cations métalliques en milieu alcalin. La réaction de synthèse des ferrites mixtes Ni-Fe se déroule comme :



Avec A et 'A sont les contres ions (anions) des sels métalliques.

### III.2.8. Étape de ferritisation :

Dans l'étape de ferritisation, le produit issu de l'étape de précipitation est chauffé en solution alcaline pour transformer la solution solide d'hydroxydes métalliques en ferrites Ni-Fe:



Le 'n' est un entier. Un aspect particulier de la méthode de Co-précipitation est que même après plusieurs heures de chauffage dans une solution alcaline.

### III.3. Précurseurs chimiques de synthèse :

Les précurseurs de départ qui ont été utilisés pour préparer des échantillons de ces NPMs mixtes sont listés ci-dessous dans le **Tableau III.1**

Tous ces réactifs utilisés étaient de qualité analytique et utilisés sans autre purification. La pesée a été effectuée via une balance de haute précision, avec une sensibilité de 3 à 10g.

**Tableau III. 1** Précurseurs chimiques de synthèse de Co-précipitation :

Précurseur	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Chlorure de Fer (II) hexahydraté	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	70,2957 g/mol	97.0%
Sulfates de Nicke (II)	Ni(SO <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	262.85g/mol	99.0%
Nitrate de nickel (II)	Ni(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O	290.8 g/mol	99.0%
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40g/mol	97.0%

### III.4. Méthode expérimentale :

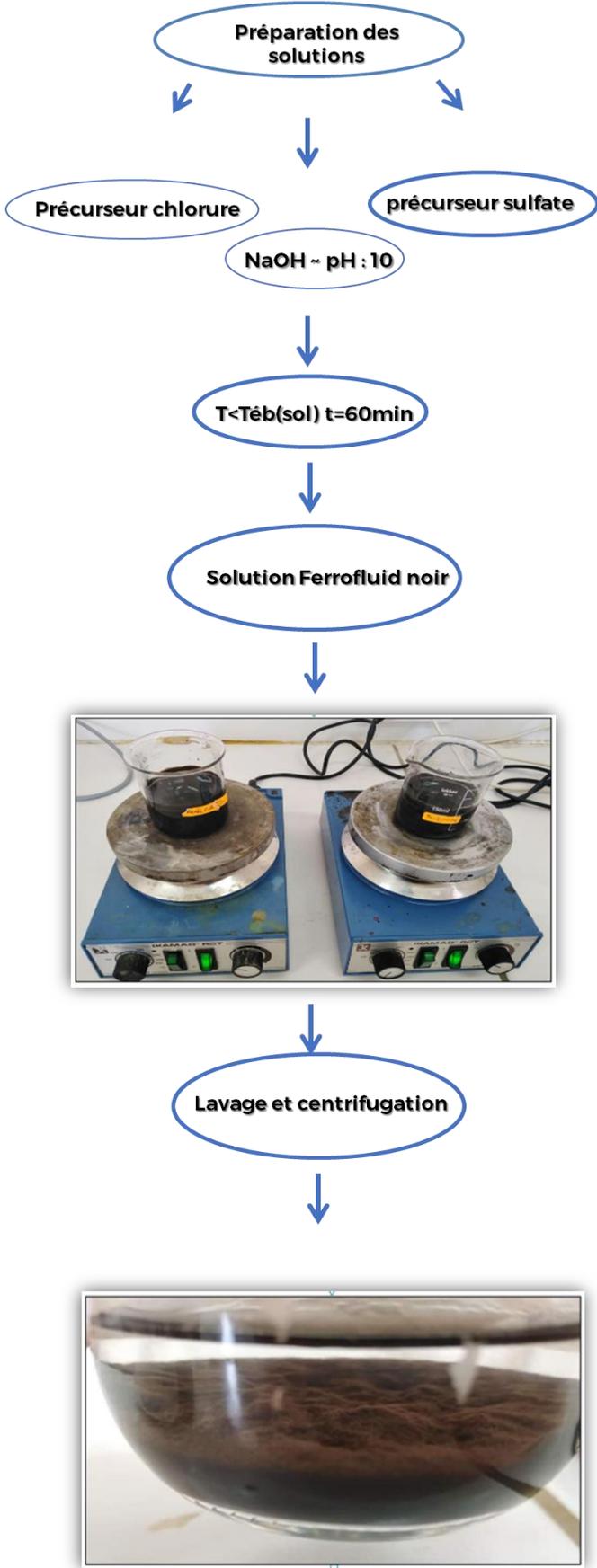
#### III.4.1. Matériel et méthode :

Les réactifs utilisés dans cette étude sont : Nitrate de nickel (II) (98,5%, Sigma-Aldrich), chlorure de fer (II) (97%, Sigma-Aldrich), sulfate de fer (II) (97%, Sigma-Aldrich), borohydrure de sodium (99%, Sigma-Aldrich), bleu de méthylène (Sigma-Aldrich), orange G (Sigma-Aldrich) et de l'eau distillée qui a été utilisée dans toutes les expériences comme solvant.

#### III.4.2. Préparation des nanoparticules de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :

Les matériaux ont été préparés par la méthode de Co-précipitation selon le protocole présent dans littérature [5]. Tout d'abord, dans un bécher une solution de sulfate de fer a été préparée en dissolvant 1.04 g de FeSO<sub>4</sub>-6H<sub>2</sub>O dans 10 mL d'eau distillée, la solution a été ajoutée goutte à goutte au 2ème solution de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O (0.29 g/10 mL). Le mélange a été agité avant d'ajouter une solution de NaOH (0,5 M) afin d'obtenir un pH = 10.

La solution générale a été agitée mécaniquement 40 min à la température de 70 °C, les nanoparticules de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenues ont été récupérées par un aimant externe, lavées plusieurs fois et séchées pendant 8 h à 90 °C. La poudre obtenue a été broyée à l'aide du mortier et le pilon (Figure.1), et qui est nommée NFSP (à base du Sulfate). Même procédure pour le "NFCP"



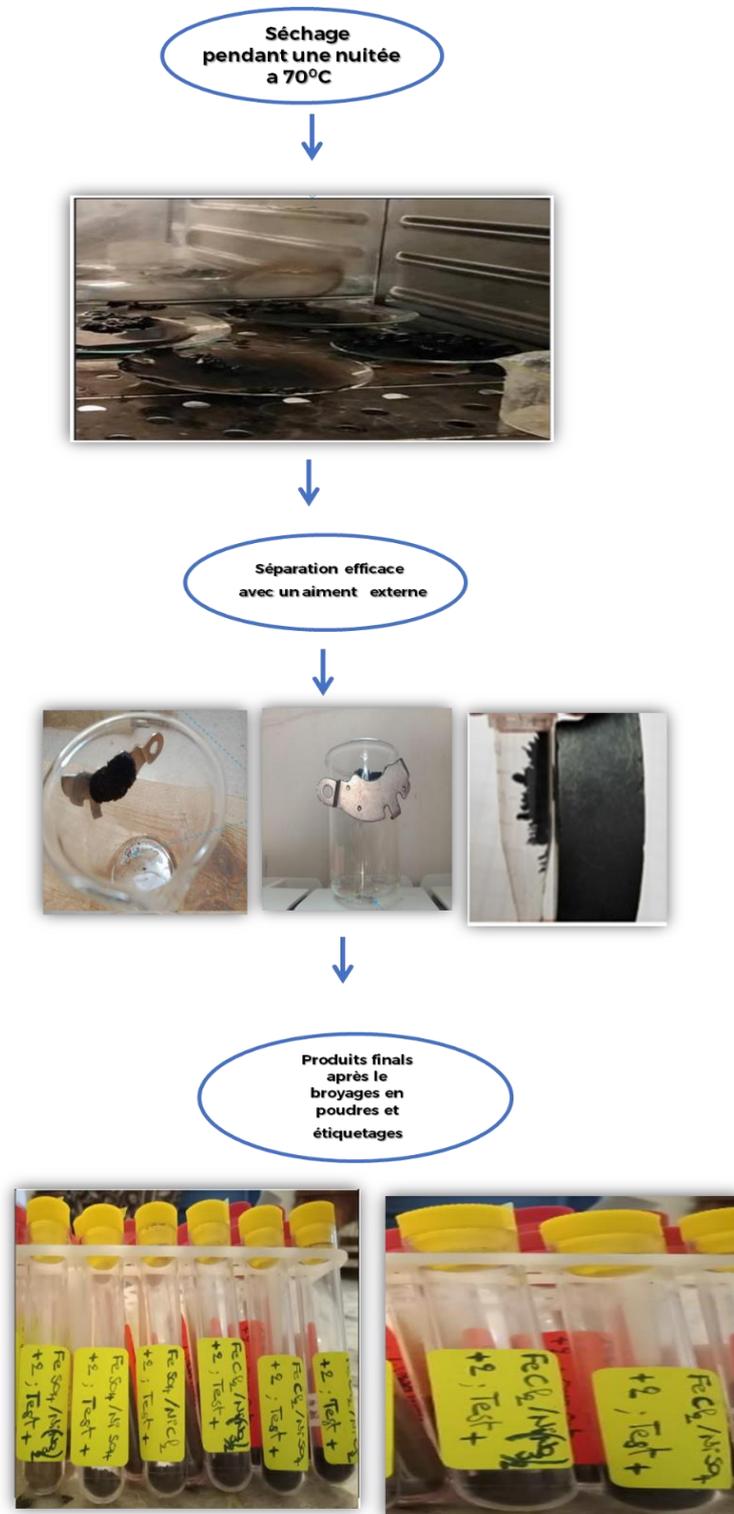


Figure III. 1- Méthode les différentes étapes de synthèse des nanoparticules.

### III.5. Caractérisation des matériaux :

Les diagrammes de diffraction XRD ont été réalisés sur un diffractomètre Bruker D8 avec une source de rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,540598 \text{ \AA}$ ) à 45 kV et 30 mA. Les données ont été collectées à partir de  $2\theta = (20-100^\circ)$  à un pas de balayage de 0,016711 en utilisant 200,255 temps par pas.

La composition de la surface et l'état chimique du matériau ont été mesurés par analyse XPS sur un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha, en utilisant une source monochromatique de rayons X  $\text{AlK}\alpha$ . Les groupes fonctionnels de tous les échantillons ont été analysés par des spectres FTIR dans la gamme 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant un Bruker Tensor 37. La morphologie des échantillons de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a été observée par des images de microscopie électronique à balayage (MEB) sur LEO-1455VP avec un microscope électronique à transmission JEM-200 CX (JOEL Belgique), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée par le même équipement morphologique précédent.

Le magnétomètre à échantillon vibrant (QD-VSM) présente des mesures magnétiques d'échantillons appliqués avec un balayage de champ magnétique entre  $\pm 8000 \text{ Oe}$  à température ambiante. La charge de surface a été analysée par le potentiel Zeta sur le Zeta PALS, Brookhaven Instrument Comp USA. La réaction de réduction des colorants organiques a été étudiée par spectrophotométrie UV-vis (JENWAY 6800UV/Vis). Les valeurs de pH ont été ajustées par AD1030 pH/mV.

### III.6. Calcul de la taille des nanoparticules cristallites par différentes méthodes :

#### III.6.1. Méthode de Dubaï Scherrer :

La valeur de pic caractéristique (311) a été considéré pour le calcul la taille des cristallites des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en se basant sur la littérature [6], pour calculer la taille des cristallites des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nous avons appliqué l'équation de Scherer décrite dans (Eq. (1)) [6].

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad \text{Eq III. (1)}$$

$$\beta = \beta_{2\text{meas}} - \beta_{2\text{Inst}} \quad \text{Eq III. (2)}$$

$$\cos\theta = k \cdot \lambda / D \cdot (1/\beta) \quad \text{Eq III. (3)}$$

Où  $D$  est la taille des cristallites en (nm),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{CuK\alpha} = 0,1540598$  nm),  $K$  est le facteur de forme ( $K = 0,9$ ),  $\beta$  est le (FWHM) du pic caractéristique (en radians) et  $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg pour le plan hkl,  $\beta_{hkl}$  est la largeur totale à mi-hauteur pour chaque pic)  $\beta_{inst}$  est la largeur totale à mi-hauteur pour l'instrument, et  $\beta_{meas}$  est la largeur totale à mi-hauteur de l'échantillon mesuré.

### III.6.2. Méthode de Williamson-Hall (W-H):

La taille des cristallites ( $D$ ) et la déformation du réseau, données respectivement par les équations (1) et (7), peuvent influencer et contribuer à l'élargissement du pic de diffraction [7], (**Figure III.2**). La méthode W-H dépend de  $(\tan\theta)$  et ne suit pas  $(1/\cos\theta)$  comme dans la formule de Scherrer, cette différence permet de séparer l'élargissement de la réflexion lorsque les deux éléments microstructuraux de petite taille de cristallite et de microdéformation sont présentés ensemble [6].

Les  $\theta$  dépendent à la fois des effets de la taille et de l'élargissement par déformation dans l'analyse de Williamson et Hall. L'addition de l'équation de Scherrer et des  $\epsilon$  donne les équations suivantes. La réflexion de Bragg peut être décrite comme des résultats :

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad \text{Eq III. (4)}$$

$\beta_{hkl}$  exprime (FWHM) en radiant. Le W-H assure que la déformation reste uniforme pendant la trajectoire cristallographique, est mentionné par  $\beta_{hkl}$

$$\beta_{hkl} = (k\lambda/D\cos\theta) + 4\epsilon \tan\theta \quad \text{Eq III. (5)}$$

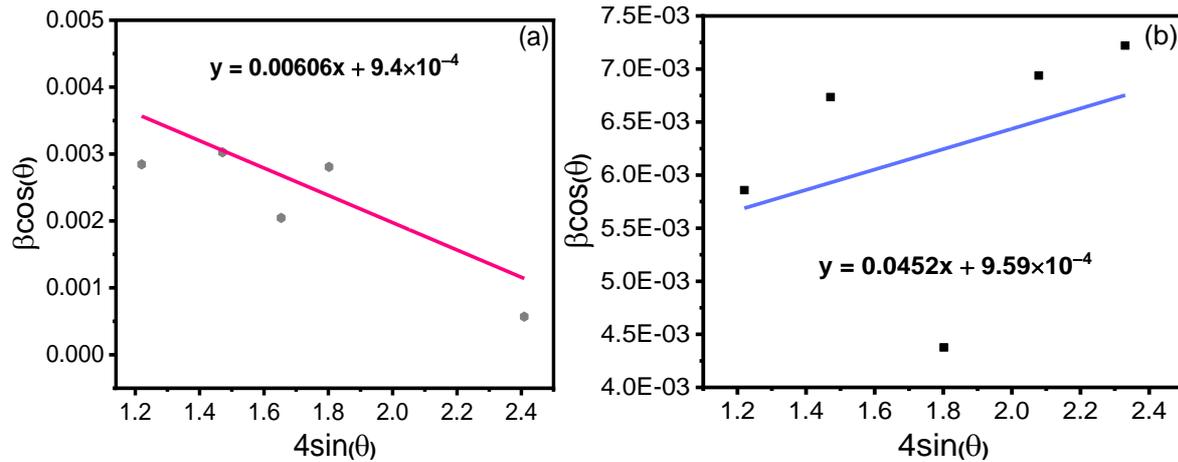
En remplaçant l'équation (5), on obtient (6)

$$\beta_{hkl} = (k\lambda/D) + 4\epsilon \sin\theta \quad \text{Eq III. (6)}$$

$$\epsilon = \beta_s/4 \tan \theta \quad \text{Eq III. (7)}$$

L'équation (6) représente l'UDM où la déformation est considérée comme uniforme dans toutes les directions cristallographiques, considérant ainsi la nature isotrope du cristal où toutes les caractéristiques du matériau sont indépendantes de la direction mesurée [6], par rapport à  $(\beta\cos\theta)$  a été tracé à  $(4\sin\theta)$  pour les pics d'orientation sélectionnés de  $NiFe_2O_4$  avec la phase cubique, par conséquent, la pente et l'intersection y de la ligne ajustée décrivent la déformation et la taille des particules respectivement [6].

Les graphiques montrent une proportion directe entre la taille des cristallites et la valeur de la déformation due aux contraintes de compression. Les résultats de l'analyse UDM sont présentés dans (**Figure. III. 2**) les détails représentent les méthodes Scherrer, UDM, et SSP de calcul de la taille des cristallites des deux catalyseurs.



**Figure III. 2 Méthode Williamson Hal plot.**

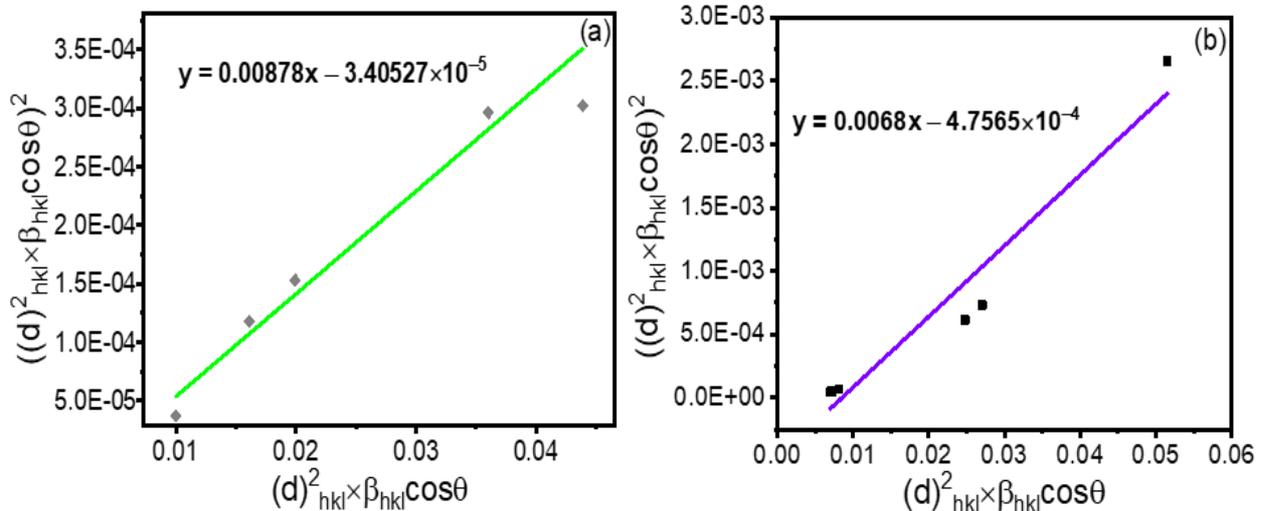
L'élargissement de la ligne était isotrope, ce qui a été prouvé en utilisant le tracé de Williamson-Hall, les domaines diffractant étaient isotropes en raison de la combinaison des microdéformations.

**III.6.3. Méthode de size strain plot :**

Le "size-strain plot" (SSP) peut donner les paramètres taille-déformation, cela présente l'avantage de présenter peu d'attrait pour les données provenant de réflexions à des angles élevés. Dans cette analyse, on suppose que le profil est décrit comme "profil de déformation" par une fonction gaussienne et la "taille des cristallites" par le processus lorentzien [8], selon l'équation souscrite.

$$(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos\theta)^2 = k/D (d_{hkl}^2 \beta \cos \theta) + (\epsilon/2)^2 \tag{Eq III. (8)}$$

Où k est une constante, la forme des particules pour les particules sphériques elle est donnée comme 3/4. Dans la **Figure III.3**,  $(d_{2hkl} \beta \cos \theta)$  ont été prises en axe x et  $(\beta_{hkl} \beta_{hkl} \cos\theta)^2$  en axe y. La déformation a été donnée en utilisant la racine de l'ordonnée à l'origine et la pente des données ajustées linéairement pour calculer la taille des particules.



**Figure III. 3** Tracé SSP du NCFP (a) NFSP (b) en fonction de la taille des particules obtenu à partir de la pente des données ajustées de la ligne et la racine de l'ordonnée à l'origine donne la déformation.

**Tableau III. 2** Taille des cristallites calculé par différent méthode : Scherrer, UDM et SSP avec les valeurs de stress.

W-H method			Lattice Strain ( $\epsilon$ )		
Catalyseur	Scherrer (nm)	UDM (nm)	$\times 10^{-4}$	SSP (nm)	Strain $\epsilon$
NFCP	29	23	9,4	17	$4,36 \cdot 10^{-4}$
NFSP	34	30	9,59	22	$3,69 \cdot 10^{-5}$

### III.7. Résultats et discussion :

#### III.7.1. Diffractogramme de rayons X (DRX) :

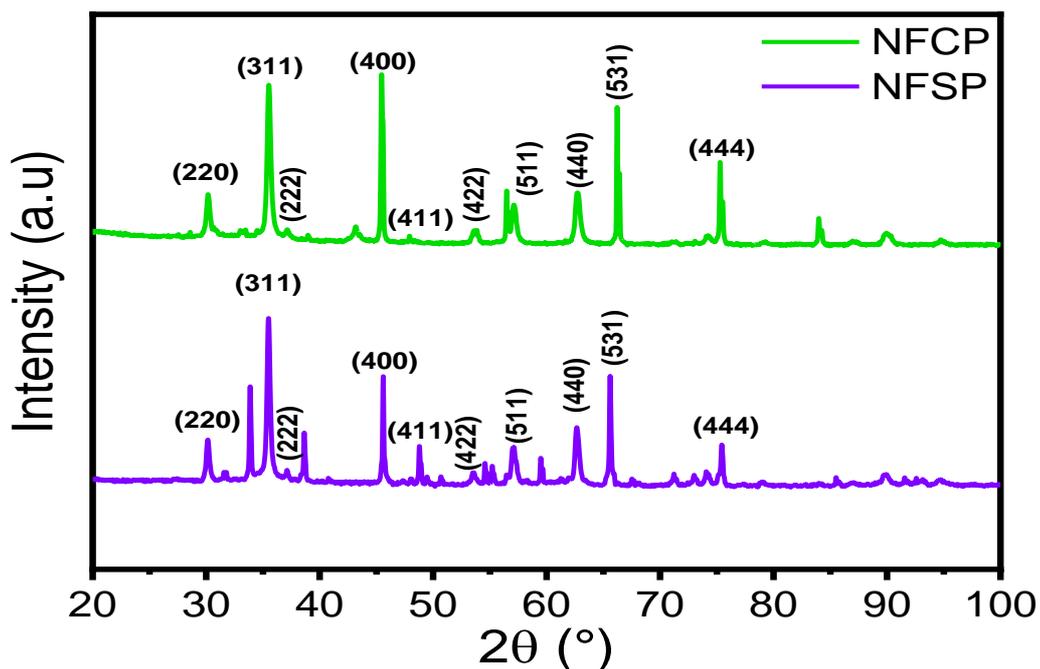
Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenues à partir des deux précurseurs sont représentés dans (**Figure.III.4**). Les réflexions de Bragg ont été observées comme des pics de haute intensité et des diffractions nettes sans aucune phase amorphe. On peut observer que la position et l'intensité relative des pics correspondent bien à la ferrite de nickel standard  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  selon le JCPDS No. 54-0964 qui confirme la structure [9].

Pour les deux cas, le modèle XRD montre que les pics caractéristiques à  $2\theta = 30.24^\circ$ ,  $35.57^\circ$ ,  $37,14^\circ$ ,  $45.46^\circ$ ,  $47.92^\circ$ ,  $53.74^\circ$ ,  $57.18^\circ$ ,  $62.80^\circ$ ,  $66.25^\circ$ , et  $75.30^\circ$  correspondent respectivement aux plan (220), (311), (222), (400), (411), (422), (511), (440), (531) et (444) respectivement [9, 10].

Ce résultat explique que tous ces pics peuvent être parfaitement adaptés à la structure spinelle cubique sous la symétrie du groupe spatial  $Fd-3m$  [10]. Les diagrammes DRX montrent également d'autres pics associés à des impuretés plus nombreuses dans NFSP, ces impuretés sont dues à la présence de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [10]. Ces résultats obtenus montrent que l'utilisation de  $\text{FeCl}_2$  permet de donner une phase de plus petite taille de cristallite et de meilleure pureté que  $\text{FeSO}_4$  ce qui est probablement dû à la bonne compatibilité, la meilleure solubilité et l'excellente croissance de la cristallinité du précurseur de chlorure entre le couple  $\text{FeCl}_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . En effet, les interactions électrostatiques entre les contre-ions chlorure et nitrate ont développé une meilleure pureté de phase et compatibilité que les contre-ions sulfate et nitrate.

Les interactions entre chaque contre-ion et cation métallique pendant la synthèse peuvent créer une structure supramoléculaire définie de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ce qui peut conduire à des variations considérables dans la croissance structurale et la pureté de phase dans les deux échantillons [10].

La densité radiologique de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a été calculée en utilisant l'équation suivante :  $\rho_x = 8 M/\text{Na}$ . Où  $M$  est le poids moléculaire de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (234,38 g/mol),  $\text{Na}$  est la constante d'Avogadro et  $a_0$  est le paramètre du réseau [2] **Tableau III. 3** Représentent le groupe spatial de la phase,  $2\theta_{\text{hkl}}$ ,  $\rho_x$ , la densité aux rayons X,  $d_{\text{hkl}}$ , le paramètre du réseau,  $a^0$ , FWHM et la taille des cristallites des deux échantillons.



**Figure III. 4** Diffractogramme DRX des échantillons obtenus.

**Tableau III. 3** Paramètres géométriques des deux échantillons NFCP et NFSP :

	Pic caractéristique (hkl)	Phase et groupement d'espace	$2\theta_{hkl}$ (degré)	Densité rayons X ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$d_{hkl}$ (nm)	Paramètre de maille $a_0$ ( $\text{Å}$ )	FWHM (degré)	Taille des cristallites D (nm)
<b>NFCP</b>  Fe (Cl) <sub>2</sub> / (Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	(311)	Cubic Fd-3m (227)	35,5313	5,3034	0,2525	8,373	0,2856	29,2090
<b>NFSP</b>  Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> / (Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	(311)	Cubic Fd-3m (227)	35,5023	5,2901	0,252	8,380	0,2448	34,0744

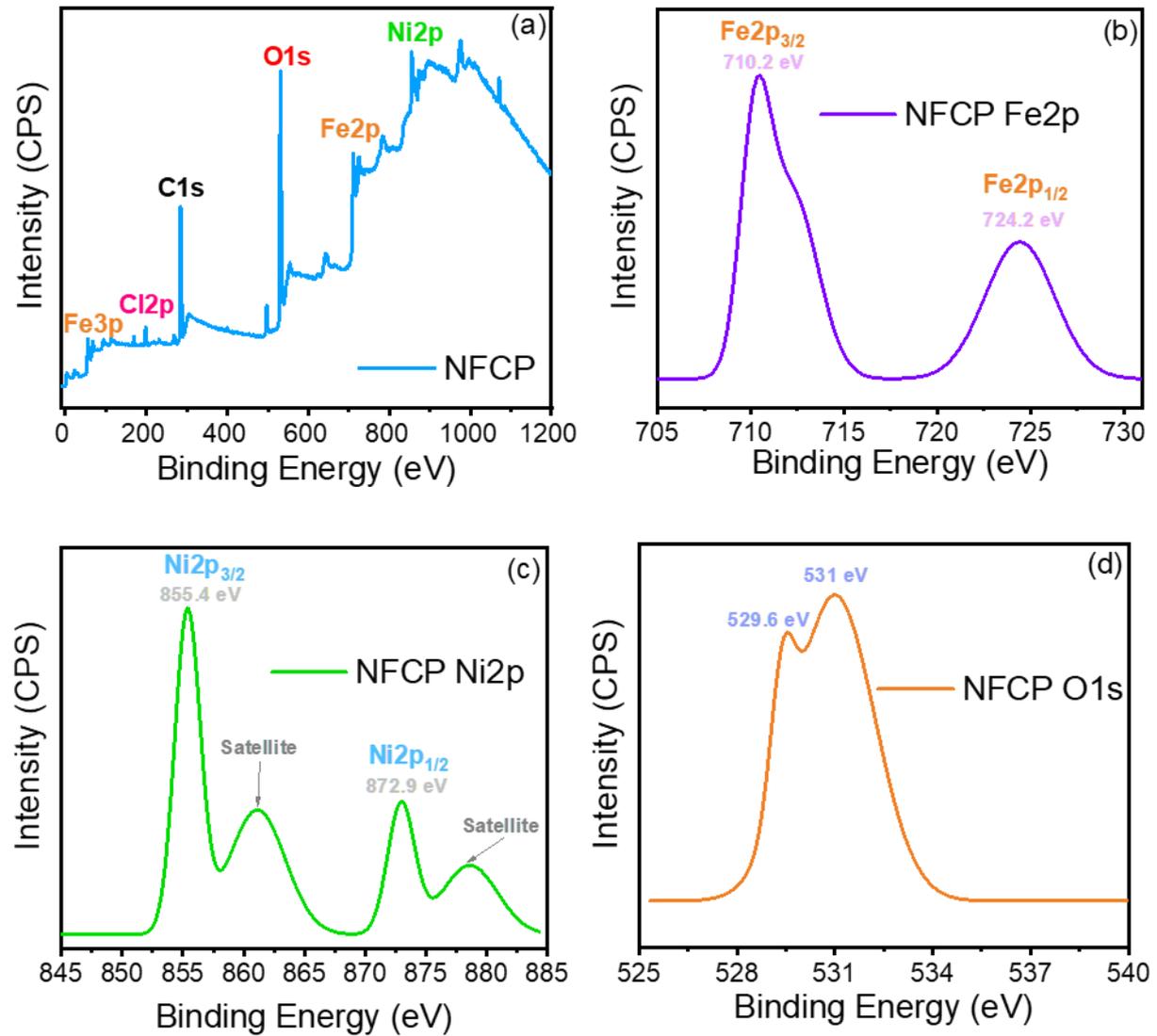
### III.7.2. Analyse XPS :

Pour analyser la composition élémentaire de la surface du matériau, une analyse par spectroscopie photo électronique à rayons X a été réalisée sur le meilleur catalyseur "NFSP". L'étude XPS représentée dans la **Figure. III.3** confirme la présence de nickel, fer, carbone et oxygène dans la composition. L'apparition des spectres de la région Fe 2p, Ni 2p, et O1s sont donnés dans la **Figure. III.3**. (b, c, et d respectivement). Un pic C1s est également observé dans le spectre XPS, la présence de ce pic est due au fait que la réaction a été réalisée dans des conditions normales, ce qui entraîne la présence de CO<sub>2</sub> à la surface du matériau, ce cas est couramment rencontré dans l'étude des propriétés structurales des oxydes métalliques.

Deux pics importants ont été observés dans le spectre Fe2p à 710,2 et 724,2 eV qui sont attribués à Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub> respectivement [11, 12]. Un autre pic à 55 eV appartient également à l'atome de fer et est attribué à Fe 3p [10]. Le spectre Ni 2p montre quatre pics, deux pics intenses de Ni 2p<sub>1/2</sub> et Ni 2p<sub>3/2</sub> à 872,9 eV et 855,4 eV respectivement et deux satellites à 878.1 eV et 862 eV correspondant à Ni 2p<sub>1/2</sub> et Ni 2p<sub>3/2</sub> respectivement indiquant la coexistence de Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> dans le catalyseur [13, 14].

Les spectres O1s présentent également deux pics, le premier situé à 531 eV et un autre pic à 529,6 eV, les deux pics sont attribués aux liaisons de l'oxygène avec le métal dans les oxydes métalliques [15, 16].

Toutes les valeurs sont identiques à celles obtenues dans la littérature ce qui confirme la formation de la nanoparticule NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [17].

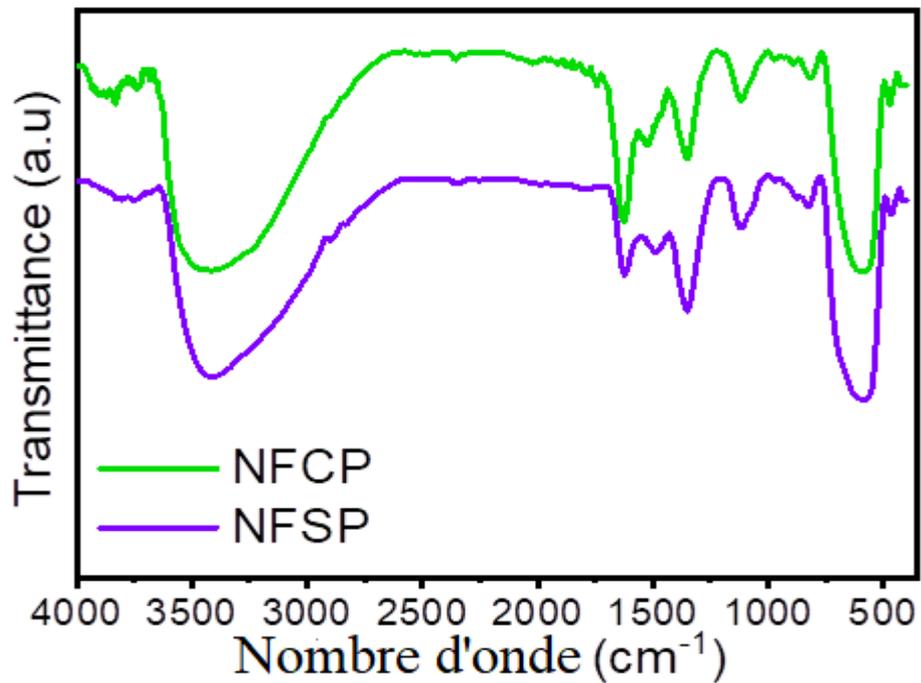


**Figure III. 5** Spectre XPS : (a) NFCP Survey, (b) NFCP Fe<sub>2p</sub>, (c) NFCP Ni<sub>2p</sub>, (d) NFCP O<sub>1s</sub>.

### III.7.3. Analyse Infrarouge :

Afin de montrer la différence des groupes fonctionnels pour les deux matériaux NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les spectres FTIR ont été réalisés pour les échantillons obtenus et regroupés dans la **Figure III.6**. La bande d'absorption apparaissant entre 3000 et 3450 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'étirement O-H de l'eau physio-sorbet sur la surface des matériaux, ce qui confirme la nature hydrophile des nanoparticules de ferrite de nickel [18, 19], Les bandes dans la région entre 1200-1700 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration d'étirement de la fonction C=O appartenant au CO<sub>2</sub>, car l'analyse est effectuée dans une atmosphère non inerte (air libre), et à la vibration de flexion des groupes O-H de l'eau [20].

La liaison d'étirement des groupes métal-oxyde Fe-O en position octaédrique et les groupes Ni-O en position tétraédrique sont observés à  $474\text{ cm}^{-1}$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  respectivement [21], le spectre FT-IR montre également une structure similaire entre NFCP et NFSP avec les mêmes bandes, ce qui prouve que le choix du contre-ion ne change pas les propriétés structurales sur les groupes fonctionnels du matériau.



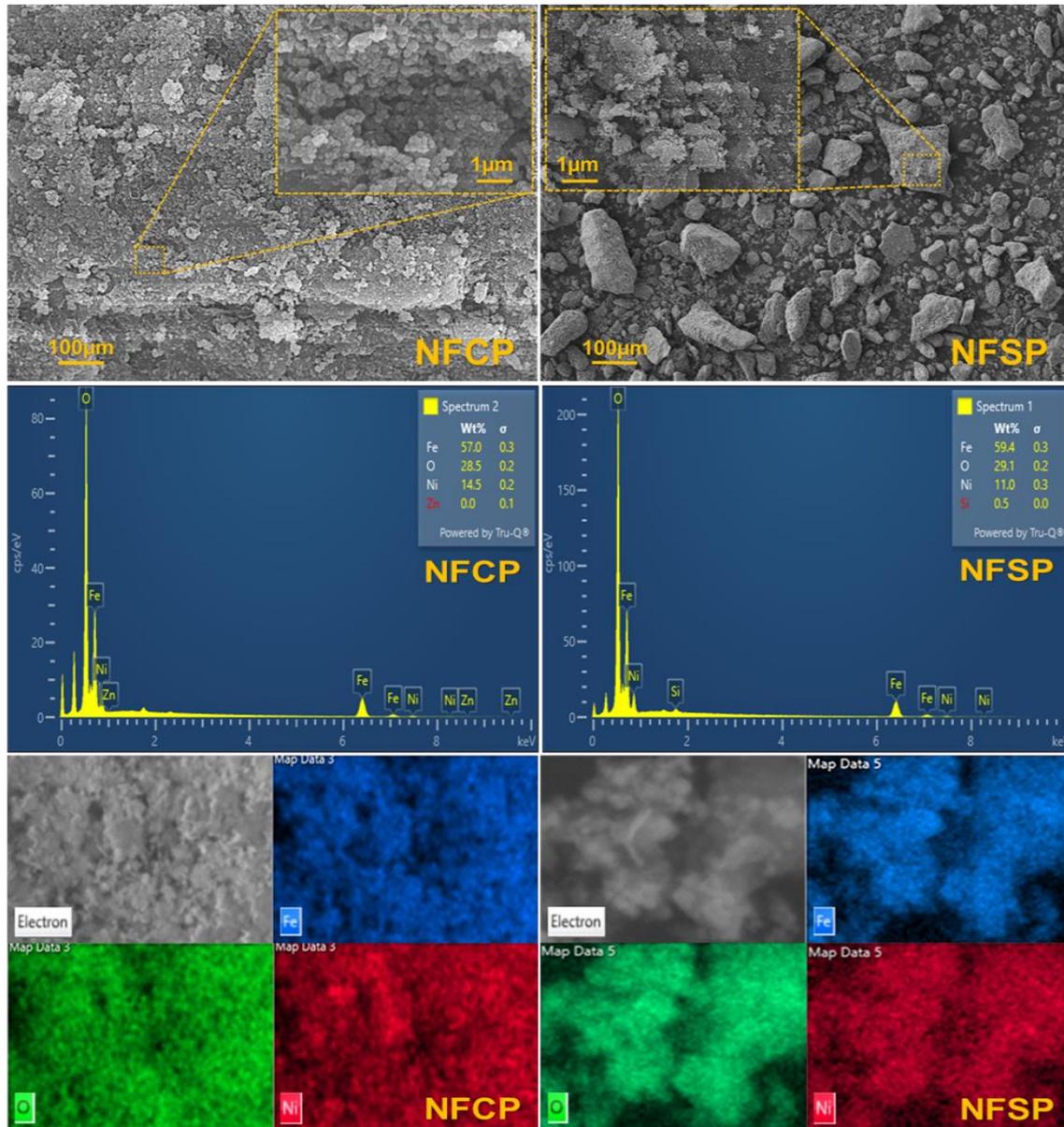
**Figure III. 6** FTIR spectre de deux matériaux de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

**III.7.4. Analyse MEB /EDX :**

La morphologie des nanoparticules d'oxyde des deux métaux a été analysée à l'aide d'images MEB et est présentée dans la **Figure III.7**, les deux échantillons présentent une morphologie très similaire, la morphologie observée pour les deux nanoparticules de ferrite de nickel sont sphériques avec une taille homogène et une tendance à l'agrégation uniformément distribuée, ce qui est dû à sa nature magnétique.

Cette morphologie est identique à celle trouvée dans la littérature ce qui renforce les résultats observés par DRX et l'XPS [22, 23]. Une différence significative est également observée dans les images SEM entre les deux échantillons, où le NFSP montre une taille cristalline nettement plus petite voir (**Tableau III 2 et III 3**) et est plus homogène que celle observée dans le NFSP, ceci est probablement dû à la meilleure pureté de la phase (résultat XRD) et à la bonne compatibilité entre les cations et leurs contre-ions observée dans la phase chlorure.

L'analyse EDS des deux échantillons exposés dans la **Figure III. 7**. montre la présence de tous les composants de la molécule  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ce qui est en accord avec les résultats obtenus par analyse XPS. La figure montre également un pourcentage plus élevé de Ni dans le NFSP obtenu à partir de la phase chlorure par rapport au NFSP, cette observation confirme les résultats trouvés dans l'analyse XRD qui indiquait que le NFSP est plus pur que son alternative [24].



**Figure III. 7** Images MEB avec le map et le EDX des deux échantillons.

Un autre fait peut-être observer à partir de la figure, les images de cartographie EDS des deux échantillons révèlent que tous les atomes de composition de ces nanoparticules sont bien dispersés et il n'y a aucune zone où un atome n'est pas présent ce qui confirme l'efficacité du mode opératoire utilisé pour la préparation des matériaux.

### III.7.5. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) :

Les boucles d'hystérésis magnétiques du meilleur catalyseur (NFCP) obtenu à température ambiante sont données dans les boucles d'hystérésis magnétiques du meilleur catalyseur (NFCP) obtenu à température ambiante sont données dans la (**Figure. III .8**) [25], le couple a montré une magnétisation de saturation importante avec une faible coercivité, cette caractéristique montre un comportement ferromagnétique à température ambiante qui présente une morphologie uniforme et une haute cristallinité de l'échantillon, ce qui explique que le matériau est ferromagnétique doux [26].

La combinaison de cations métalliques en position tétraédrique et octaédrique peut affecter les propriétés magnétiques de l'échantillon [27, 28]. Selon les différents protocoles de synthèse, les valeurs de  $M_s$  changent [29]. Suivant la technique de Co-précipitation, les valeurs d'aimantation à saturation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  décrites dans les articles ont varié pour être de 50 emu g/l [30], 47.4emu g/l [31], 16.71emu g/l [32] et 8.9 emu g/l [33]. D'après la courbe  $M - H$ , le catalyseur NFCP présente une valeur élevée de ( $M_s$ ) avec une petite taille de particule ; cette aimantation à haute perméabilité de l'échantillon était suffisante pour la séparation magnétique. La petite taille des particules diminue l'énergie de barrière ou d'anisotropie [34].

La boucle d'hystérésis du catalyseur NFCP présente les valeurs de l'aimantation de saturation ( $M_s$ ), de l'aimantation rémanente ( $M_r$ ), de la coercivité ( $H_c$ ), du rapport de rectangularité ( $M_r/M_s$ ) et du moment magnétique ( $nB$ ) décrits dans le **Tableau III.4**, résultats similaires à ceux obtenus dans une publication précédente [35]. Nous déterminons le moment magnétique en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) ci-dessous [27, 36]. (Voir **Tableau III.4**)

**Tableau III. 4** Différents paramètres magnétiques calculés à partir de la courbe  $M-H$  du catalyseur NFCP.

Echantillons	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r/M_s$	$nB$ (exp)	$nB$ (neel)	$D$ (nm)
NFCP	67.79	10.11	93.41	0.148	2.869	2.90	29

$$N_b(\text{exp}) = M_s \times M / 5585$$

$$\text{Eq III. (10)}$$

Où ( $M_s$ ) est l'aimantation à saturation et ( $M$ ) est le poids moléculaire. Selon la théorie de Neel, en utilisant la relation indiquée dans (**Eq.11**) nous avons calculé le moment magnétique net par les moments magnétiques alignés en sens inverse sur les sites tétraédriques et octaédriques.

$$N_B(\text{neel}) = MB - MA$$

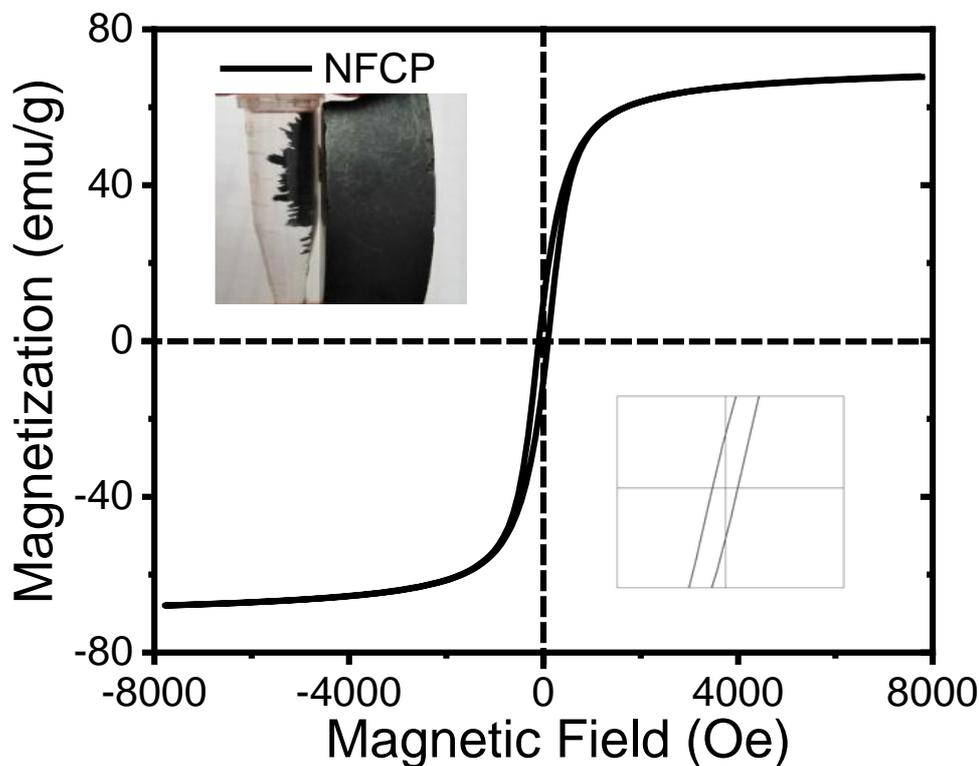
Eq III. (11)

$$H_c = 0,96 k / 5585$$

Eq III. (12)

Le rapport  $M_r/M_s$  représente la rectangularité de la boucle d'hystérésis. rapport de rectangularité égal ou supérieur à 0,5 signifie que l'élément est dans un seul domaine magnétique et inférieur à 0,5 peut être rattaché au développement d'une structure multi-domaine [27, 36]. La valeur déterminée du rapport de rectangularité des échantillons inférieurs à 0,5 comprend clairement que les synthétisés par cette méthode sont multi-domaines dans leur constitution.

Le rapport de rectangularité pour l'échantillon fabriqué par a été trouvé à 0.152 et pour SPM la valeur typique de  $M_r/M_s$  est  $\ll 0.01$ . [37] le magnéton de Bohr (nB) de l'échantillon synthétisé est inférieur à la valeur théorique calculée de 2,869 pour l'échantillon théorique calculée de 2,869 pour l'expérimental et de 2,9 pour le théorique, cette différence peut être. Cette différence peut être due à un degré d'inversion moindre dans le matériau obtenu [38].

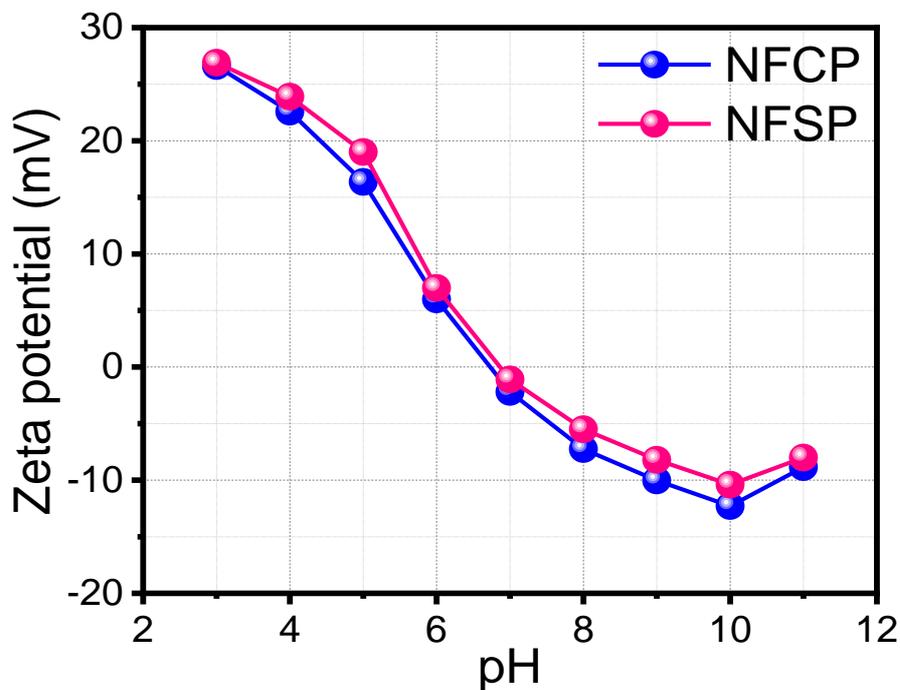


**Figure III. 8** Vibration Magnétique de l'échantillon (VSM) analyse de NFCP catalyseur.

**III.7.6. Potentiel zêta :**

Le potentiel zêta a été réalisé pour déterminer la charge de surface dans la gamme de pH de 3 à 11 et pour expliquer l'affinité entre le catalyseur et les colorants organiques MB et OG. Les résultats obtenus pour le NFCP et le NFSP sont présentés dans la **Figure III.9**. Les deux échantillons ont montré un potentiel zêta très similaire à celui de la littérature, ce qui confirme les résultats obtenus [39, 40].

La charge de surface est due à la différence d'électronégativité entre les contre-ions  $2Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  et il explique également la meilleure affinité entre le NFCP et le bleu de méthylène ainsi que sa meilleure activité catalytique par rapport au NFSP, ce qui prouve l'importance du choix du contre-ion utilisé pour la synthèse du  $NiFe_2O_4$ . La Figure. III.9 montre également une surface positive jusqu'à environ  $pH = 6.79$  et  $pH = 6.91$  pour le NFCP et le NFSP respectivement, puis la surface devient négative pour le reste de la gamme.



**Figure III. 9-** Potentiel zêta des deux échantillons à différentes valeurs de pH.

**III.8. Conclusion :**

Dans cette étude, la synthèse de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  via la méthode de Co-précipitation a été réalisée avec différents contre-ions (chlorure, nitrate et sulfate) avec l'utilisation de différent rapport  $\text{FeCl}_2/\text{NiNO}_3$  nommé NFCP, et le deuxième rapport  $\text{FeSO}_4/\text{NiNO}_3$  nommé NFSP, pour confirmer l'influence de cet anion précurseur sur la formation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  une étude comparative des propriétés structurales et morphologiques a été réalisée.

Le DRX confirme la structure de phase cubique avec le groupe spatial Fd-3m de deux matériaux. La taille des cristallites calculée en utilisant la formule de Scherrer, le tracé W-H et la méthode SSP. La pureté de la phase, la taille des cristallites, la morphologie et les propriétés de charge de surface des poudres de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  varient en fonction du changement de l'anion précurseur. La meilleure taille obtenue pour le catalyseur NFCP qui conforme le couple  $\text{FeCl}_2/\text{NiNO}_3$  ayant la plus petite taille selon la phase la plus pure en raison d'une bonne compatibilité entre leurs contre-ions (le chlorure et le sulfate) qui donne une complète formation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

## Références bibliographiques :

1. Mantilla, J., et al., Evidence of surface spin-glass behavior in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles determined using magnetic resonance technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019. **476**: p. 392-397.
2. Tatarchuk, T., et al., Synthesis, morphology, crystallite size and adsorption properties of nanostructured Mg–Zn ferrites with enhanced porous structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. **819**: p. 152945.
3. Mohammad, A.-T., A.S. Abdulhameed, and A.H. Jawad, Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: methyl orange adsorption and mechanism studies. *International journal of biological macromolecules*, 2019. **129**: p. 98-109.
4. Bernaoui, C.R., et al., Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as reusable magnetic nanocatalyst for organic dyes catalytic reduction: Study of the counter anion effect. *Materials Chemistry and Physics*, 2022: p. 126793.
5. Edis, Z., et al. Copper-based Nanoparticles, their chemistry and Antibacterial properties: A review. in *International Conference on Pure and Applied Chemistry*. 2018. Springer.
6. Sen, S.K., et al., Dy-doped MoO<sub>3</sub> nanobelts synthesized via hydrothermal route: Influence of Dy contents on the structural, morphological and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. **876**: p. 160070.
7. Prabhu, Y.T., et al., X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014. **2014**.
8. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* 1985: Oxford university press.
9. Patel, G., et al., Rice husk derived nano-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ CAGC-catalyzed direct oxidation of toluene to benzyl benzoate under visible LED light. *FlatChem*, 2020. **21**: p. 100163.
10. Abdullah, B. and D. Tahir. Analysis of structural properties of X-ray diffraction for composite copper-activated carbon by modified Williamson-Hall and size-strain plotting methods. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. IOP Publishing.
11. Fang, Z., et al., Bimetallic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized via confined carburization in NiFe-MOFs for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018. **20**(4): p. 1-10.
12. Fominykh, K., et al., Iron-doped nickel oxide nanocrystals as highly efficient electrocatalysts for alkaline water splitting. *ACS nano*, 2015. **9**(5): p. 5180-5188.
13. Lu, X. and C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Nature communications*, 2015. **6**(1): p. 1-7.
14. Dupin, J.-C., et al., Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000. **2**(6): p. 1319-1324.
15. Cai, Y.-Z., et al., Tailoring rGO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrids to tune transport of electrons and ions for supercapacitor electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **811**: p. 152011.
16. Wang, X., et al., Antimony selenide nanorods decorated on reduced graphene oxide with excellent electrochemical properties for Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017. **164**(13): p. A2922.
17. Yadav, R.S., et al., Structural, magnetic, dielectric, and electrical properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles prepared by honey-mediated sol-gel combustion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017. **107**: p. 150-161.

18. Zaoui, F., et al., Ultrasonic preparation of a new composite poly (GMA)@ Ru/TiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: application in the catalytic reduction of organic pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. **260**: p. 124146.
19. Zaoui, F., et al., Ultrasonic preparation of new nanocomposites poly (GMA)@ amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: structural, morphological and thermal properties. *Polymer Bulletin*, 2022: p. 1-18.
20. Hachemaoui, M., et al., Composites beads based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. **164**: p. 468-479.
21. Joshi, S., et al., Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular structure*, 2014. **1076**: p. 55-62.
22. Ahankar, H., A. Ramazani, and S.W. Joo, Magnetic nickel ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for the preparation of polyhydroquinoline derivatives under microwave irradiation in solvent-free conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 2016. **42**(3): p. 2487-2500.
23. Talebi, R., Preparation of nickel ferrite nanoparticles via a new route and study of their photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017. **28**(5): p. 4058-4063.
24. Egizbek, K., et al., Stability and cytotoxicity study of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites synthesized by co-precipitation and subsequent thermal annealing. *Ceramics International*, 2020. **46**(10): p. 16548-16555.
25. Huo, J. and M. Wei, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, 2009. **63**(13-14): p. 1183-1184.
26. Majid, F., et al., Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite: Sol-gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural and dielectric characteristics. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. **258**: p. 123888.
27. Prabhakaran, T. and J. Hemalatha, Chemical control on the size and properties of nano NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by sol-gel autocombustion method. *Ceramics International*, 2014. **40**(2): p. 3315-3324.
28. Golchinvafo, S. and S. Masoudpanah, Magnetic and microwave absorption properties of FeNi<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites synthesized by solution combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **787**: p. 390-396.
29. Narang, S.B. and K. Pubby, Nickel spinel ferrites: a review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021. **519**: p. 167163.
30. Kombaiah, K., et al., Catalytic studies of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by conventional and microwave combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, 2019. **221**: p. 11-28.
31. Iacovita, C., et al., Saturation of specific absorption rate for soft and hard spinel ferrite nanoparticles synthesized by polyol process. *Magnetochemistry*, 2020. **6**(2): p. 23.
32. Maleki, B., et al., Silica-coated magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; synthesis, preparation, and application as an efficient, magnetic, green catalyst for one-pot synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyran and pyrano [2, 3-c] pyrazole derivatives. *Research on Chemical Intermediates*, 2016. **42**(4): p. 3071-3093.
33. Khorshidi, P., et al., Adsorptive removal of mercury (II), copper (II), and lead (II) ions from aqueous solutions using glutathione-functionalized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide composite. *Research on Chemical Intermediates*, 2020. **46**(7): p. 3607-3627.
34. Surya, R.M., et al., One-pot Cajanus cajan (L.) Millsp. leaf extract-mediated preparation of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Optical, structural, morphological and particle size analyses. *Solid State Communications*, 2021. **326**: p. 114170.

35. Sankaranarayanan, R., et al., Effect of Ni<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ion concentrations on structural, optical, magnetic, and impedance response of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by sol-gel process. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020. **33**(11): p. 3631-3642.
36. Baldi, G., et al., Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. **311**(1): p. 10-16.
37. Theivasanthi, T. and M. Alagar, Innovation of superparamagnetism in lead nanoparticles. arXiv preprint arXiv:1402.1431, 2014.
38. Akhtar, M.N. and M.A. Khan, Effect of rare earth doping on the structural and magnetic features of nanocrystalline spinel ferrites prepared via sol gel route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018. **460**: p. 268-277.
39. Iqbal, M.A. and R. Sharma, Studies on interaction of ribonucleotides with zinc ferrite nanoparticles using spectroscopic and microscopic techniques. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2015. **1**(1): p. 49-59.
40. Ali Ahmad, M., et al., Influence of morphology and crystallinity on surface reactivity of nanosized anatase TiO<sub>2</sub> studied by adsorption techniques. 2. Solid–liquid interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(9): p. 4459-4469.

# **Chapitre IV : Photo réduction des colorants MB et OG par les Ferrite de Nickel :**

### **IV.1. Introduction :**

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes qui a le plus préoccupé la communauté scientifique ces dernières années. Les polluants organiques, et notamment les colorants provenant des industries du textile, du cuir et de l'imprimerie, et qui sont déversés dans les eaux de surface et les eaux souterraines, causent chaque année de graves dommages à la santé humaine ainsi qu'à d'autres espèces vivantes [1]. La structure très stable de ces polluants et leur non-biodégradabilité rendent ces molécules difficiles à éliminer. Pour cette raison, différentes méthodes telles que l'adsorption [2] la coagulation, le traitement biologique [3], le traitement membranaire et les procédés d'oxydation avancée [4], sont couramment utilisées pour le traitement des eaux usées [5]

Cependant, la réduction catalytique reste l'une des méthodes la plus utilisée et la plus avantageuse, car elle a le privilège d'être efficace, rapide, respectueuse de l'environnement et bon marché, contrairement aux autres méthodes qui sont généralement coûteuses, lentes et compliquées à appliquer [6]. Il est donc important de rechercher et de développer un bon catalyseur, facile à préparer, peu coûteux, efficace, facile à récupérer et réutilisable. Parmi la large gamme de catalyseurs existants, les matériaux magnétiques ont reçu un intérêt particulier pour leurs divers avantages tels que la grande surface spécifique, le faible coût, la préparation facile, la récupération facile, la réutilisation et la haute activité de photo réduction [7]

Selon de nombreux articles publiés ces dernières années, la réduction catalytique a montré un excellent potentiel dans la purification des eaux polluées en raison de la rapidité, de la simplicité et de l'adaptabilité avec lesquelles cette technique peut être utilisée pour traiter une grande variété de polluants organiques et inorganiques. [8]. De plus, parmi les avantages de la réaction de réduction, il y a le fait que ce processus peut dégrader complètement toutes les espèces polluantes. Aussi, le fait que les sous-produits de cette réaction peuvent être utilisés comme matières premières synthétiques dans diverses industries [9].

Enfin, les produits formés lors de la réduction des polluants organiques sont généralement moins toxiques que les matériaux d'origine. Plusieurs polluants organiques ont été testés sur ce type de réaction avec quelques excellents résultats [10].

## Chapitre IV : Photo réduction des colorants BM et OG par les Ferrite de Nickel

En tant que catalyseurs, les nanoparticules métalliques, en particulier, ont démontré des résultats efficaces dans la dégradation des polluants organiques et inorganiques en raison de leur taille ultrafine et de leur rapport surface/volume plus élevé [11].

Cependant, l'agrégation de ces nanoparticules en dispersion en raison des interactions existant entre elles, est un défi qui réduit leur potentiel d'application en catalyse. Pour résoudre ce problème, il a été constaté que la taille cristallite des nanoparticules améliore les propriétés catalytiques résultantes en raison de la bonne dispersion phase propre. Il a donc été observé que les particules ultrafines peuvent être obtenues de cette manière [12].

### IV.2. Test catalytique des nanoparticules :

Les nanoparticules obtenues ont été utilisées comme catalyseurs pour la réduction des colorants organiques (bleu de méthylène et Orange G). Les expériences de réduction ont été réalisées à température ambiante avec différents contre-ions de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , utilisés comme catalyseurs et sodium borohydrate ( $\text{NaBH}_4$ ) comme un agent réducteur [13]. Tout d'abord, 2 ml de polluants bleu de méthylène (MB) ou orange G (OG) (0,6 milli Mol) ont été mélangés avec 2 mg de catalyseur séparément dans une cuvette en quartz, puis 1,5 ml de solution de  $\text{NaBH}_4$  fraîchement préparée (0,2 M), a été ajouté à la suspension et rapidement transféré dans un spectrophotomètre UV-vis.

L'évolution de la réduction catalytique des deux photo-catalyseurs a été suivie par spectrophotométrie UV-vis en effectuant un balayage à chaque minute. Après avoir terminé le processus de réduction, le catalyseur a été attiré par une aimante et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée avant d'être réutilisé encore une fois pour un nouveau cycle. Des tests d'adsorption aussi ont été pris en considération sans ajout de  $\text{NaBH}_4$ . Le temps a été fixé à 15 min (voir Figure.VI.1 et Figure IV. 2) et les résultats ont démontré que la capacité d'adsorption des deux catalyseurs est pratiquement négligeable, le modèle cinétique de premier ordre a été appliqué pour déterminer la constante de vitesse  $K_{\text{app}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), ce modèle est décrit par l'Eq IV. (1).

$$\ln C_t/C_0 = \ln A_t/A_0 = -K_{\text{app}} \times t \quad \text{Eq VI. (1)}$$

Où  $C_0$  (mg/l) représente la concentration initiale du colorant (MB),  $C_t$  (mg/l) est la concentration du polluant au temps  $t$ , et  $K_{\text{app}}$  : représente la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Pour évaluer l'activité catalytique, une réaction modèle de réduction des colorants MB et OG

## Chapitre IV : Photo réduction des colorants BM et OG par les Ferrite de Nickel

a été réalisée en présence de deux catalyseurs [14] de nombreuses recherches prouvent que la réduction du colorant (MB) en présence d'un catalyseur et de  $\text{NaBH}_4$  conduit à la conversion du leuco-MB qui est incolore et moins toxique que le colorant (MB) [15].

Sans l'utilisation d'un catalyseur, la réaction d'hydrogénation des polluants organiques ne peut conduire à aucune conversion. De plus, Baye et al. [16] ont prouvé que l'addition d'une solution de  $\text{NaBH}_4$  à la solution de "4-nitrophénol", ne conduit à aucun changement après 60 h de réaction. Mais après l'ajout d'un catalyseur, le 4-nitrophénol a été directement converti en 4-aminophénol [17], pour confirmer le meilleur catalyseur en termes d'efficacité en utilisant un catalyseur et sans  $\text{NaBH}_4$ , un test d'adsorption a également été effectué. Les résultats exposés dans la Figure. VI (a) et (b) montrent que ni le catalyseur NFSP ni l'autre NFSP n'ont une capacité d'adsorption contre le colorant (MB) même après 15 min de contact entre les catalyseurs et le colorant (MB).

La courbe  $C_t/C_0$  en fonction du temps de réaction présenté en (**Figure. VI.3**) permet de supposer quelques détails pratiques sur la manière catalytique et la sélectivité du catalyseur. Dans le **Tableau VI.1**, **Figure VI.2** et **Figure VI.4** montrent que tous les catalyseurs ont une grande activité via la réduction des deux colorants. Cette efficacité des deux catalyseurs en présence de  $\text{NaBH}_4$  envers les colorants organiques est due à leurs nombreux sites actifs qui permettent la fixation d'une grande quantité de molécules MB ou OG suivis par la libération du bleu leuco-méthylène pour le colorant bleu de méthylène et la libération du 8-amino-7-hydroxynaphtalène-1,3-disulfonate de sodium et de l'aniline pour la molécule d'orange G.

Le NFSP présente une meilleure activité catalytique et est plus rapide que le NFSP, en raison de la formation complète du catalyseur NFSP, dû à leur phase pure, plus quantité d'atomes de nickel, la plus petite taille des cristallites et à son degré de dispersion élevé voir (résultat de DRX, et image SEM avec l'EDS).

Le temps de réduction du colorant (MB) était de 8 min en utilisant le catalyseur NFSP et 11 min pour le NFSP, tandis que pour le colorant orange G le temps requis pour la réduction totale était de 4 min pour les deux catalyseurs avec une légère supériorité du NFSP comme le montre la **Figure VI. 1 (c) et (d)**.

## Chapitre IV : Photo réduction des colorants BM et OG par les Ferrite de Nickel

Cette différence de temps de réduction entre les catalyseurs contre le même polluant, est liée au choix du contre-ion, qui a conduit à la différence de taille des nanoparticules entre les deux catalyseurs et à la différence de négativité de surface.

Ces deux paramètres sont les clés de cette excellente activité de photo réduction, ce qui signifie que la taille des nanoparticules est directement liée à l'activité du matériau : plus la taille est petite, plus l'efficacité est élevée [19].

Le deuxième paramètre est la charge de surface du matériau, lorsque la surface du matériau est négative, cela permet une meilleure affinité avec le colorant MB, qui est un colorant cationique, donc plus la surface est négative, plus l'affinité ainsi que l'activité sont meilleures.

Ce deuxième paramètre explique également pourquoi la dégradation de l'orange G a été plus rapide que la dégradation du bleu de méthylène.

En effet, en observant le potentiel zêta des deux matériaux, nous pouvons voir que leur charge de surface dans une gamme de pH entre 6 et 7 (la gamme de pH de l'eau) est positive et puisque l'orange G est connu comme un colorant anionique, les interactions électrostatiques entre le matériau et la molécule organique du polluant sont plus favorables avec l'orange G qu'avec le BM.

Ce processus peut être clarifié par la réaction d'oxydoréduction et le déplacement des électrons vers la surface du catalyseur. Tout d'abord, les ions  $BH^{4-}$  dans la réaction conduisent à la génération d'électrons près des nanoparticules métalliques  $NiFe_2O_4$ , suivie par la fixation du colorant organique (BM/OG) via des interactions électrostatiques et assure l'activité de dégradation, le produit résultant est ensuite désorbé et libéré (**Figure VI.5**) [20].

La réduction du BM aboutit à la formation de bleu de leucométhylène qui est un produit incolore connu pour être moins toxique que le colorant organique BM ; tandis que pour la réduction photocatalytique du colorant azoïque (OG), une formation d'hydrazine comme produit intermédiaire est d'abord obtenue avant le clivage de cette liaison en dérivés aminés simples (le 8-amino-7-hydroxynaphtalène-1,3-disulfonate de sodium et l'aniline). La quantité de nickel dans le catalyseur et la synergie élevée entre les métaux de nickel et de fer est également un paramètre très important qui peut influencer sur l'efficacité de la réduction.

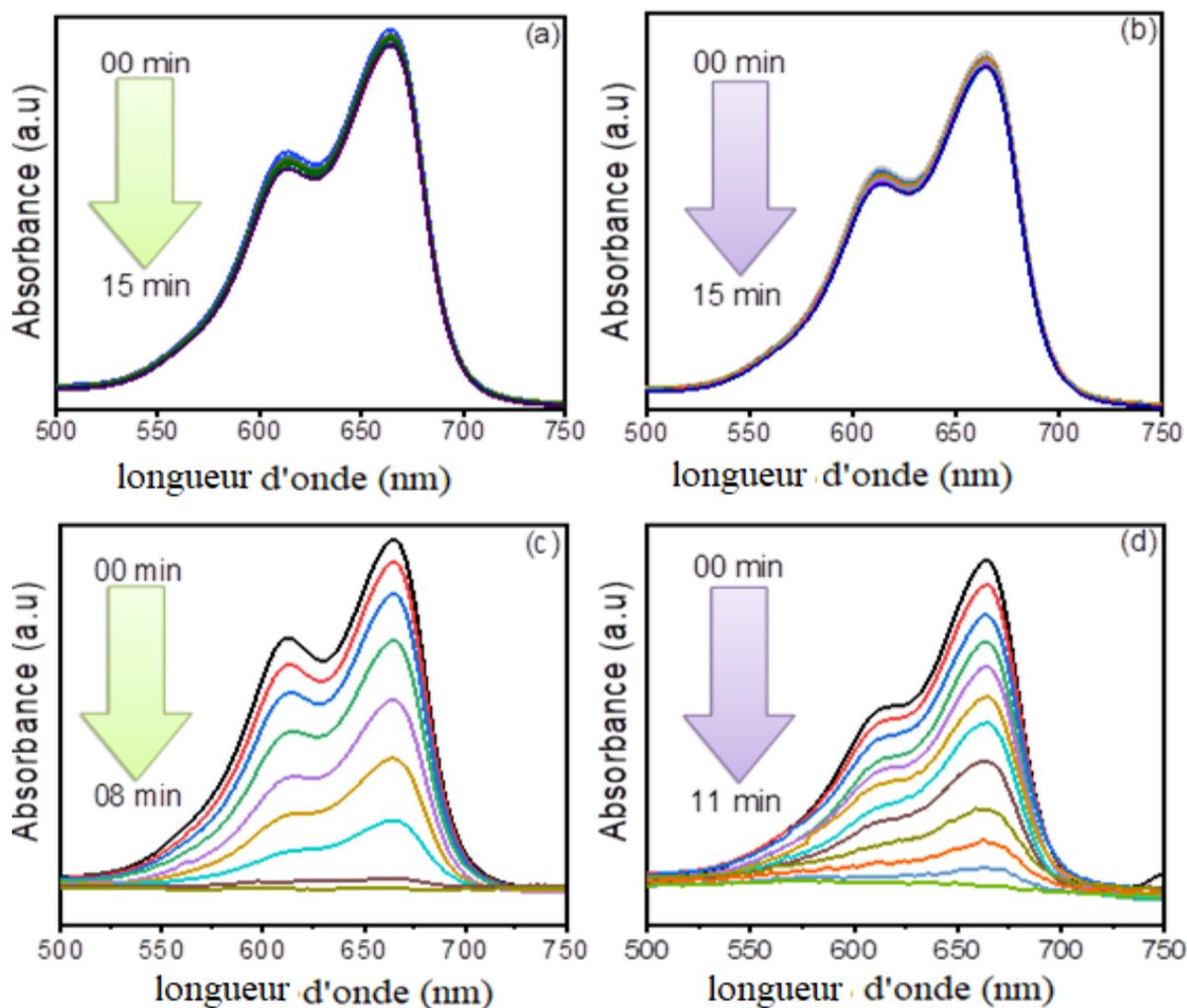
## Chapitre IV : Photo réduction des colorants BM et OG par les Ferrite de Nickel

Cette conclusion peut être prise en observant l'image EDX où NFPC a montré une plus grande quantité d'atomes de nickel dans la molécule et en reliant ce résultat avec la meilleure activité catalytique de ce catalyseur.

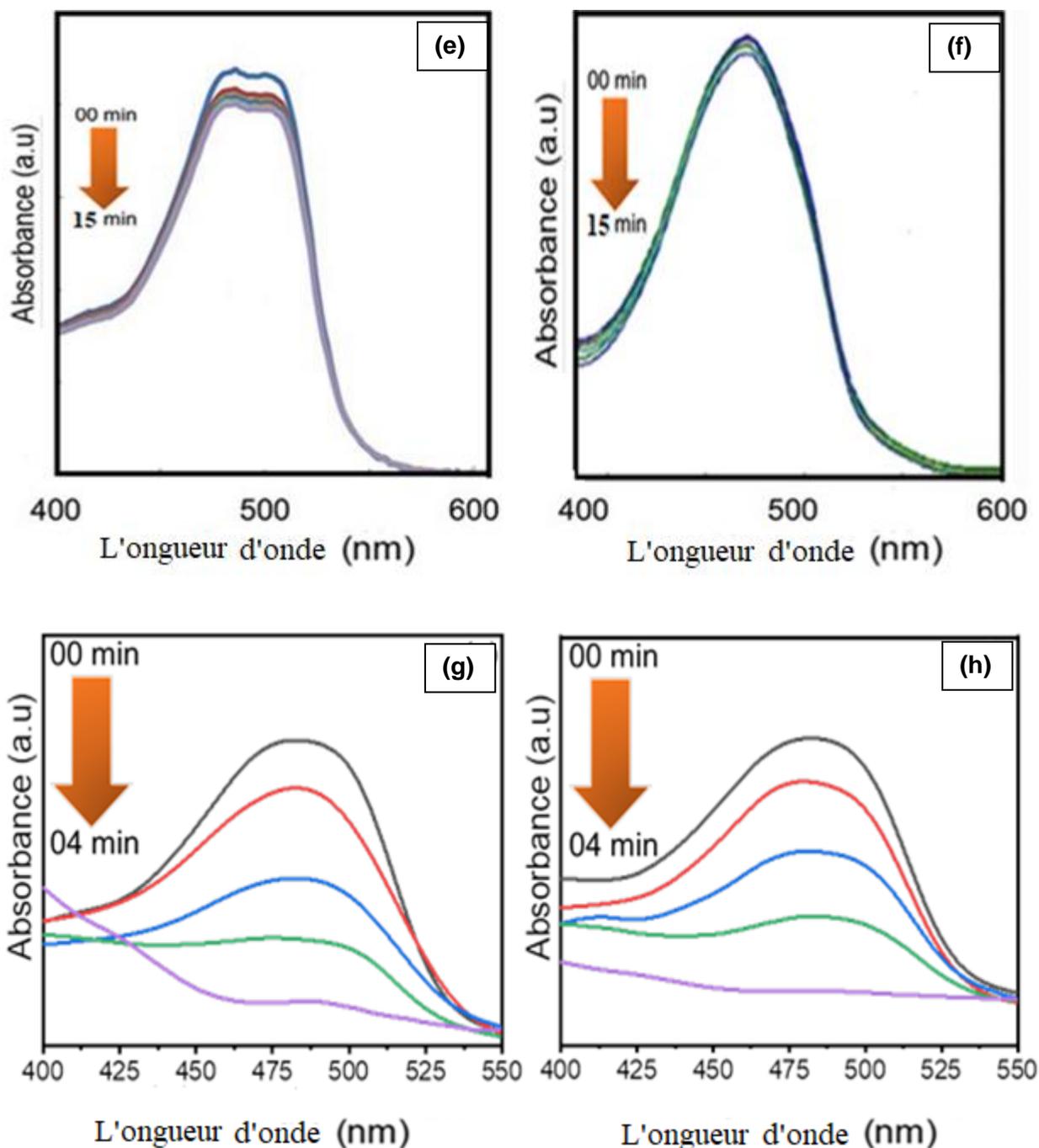
En effet, dans notre précieux travail, nous avons montré que le contenu et la dispersion des nanoparticules métalliques peuvent avoir un grand impact sur le temps de réduction, c'est-à-dire que plus la quantité de nanoparticules et leur dispersion dans la matrice sont élevées et meilleures, le temps nécessaire à la dégradation totale du colorant organique est plus faible [21].

**Tableau IV. 1-** constant de vitesse pour les deux catalyseurs

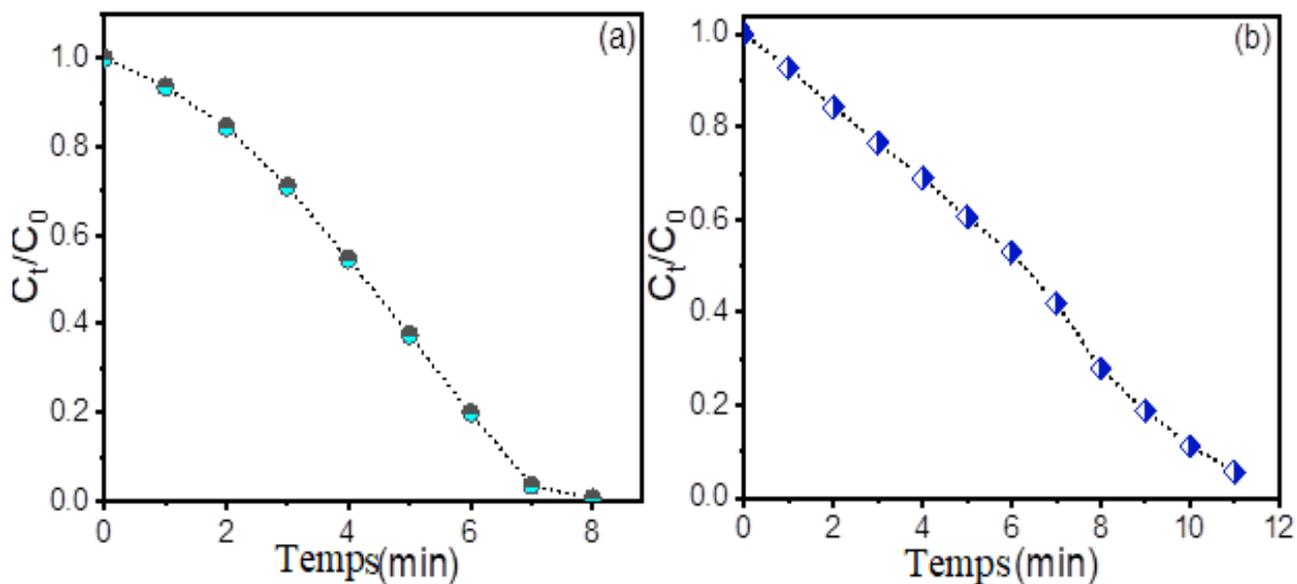
Colorant	Catalyseur	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K^a$ ( $\text{min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ )
MB	NFCP	1.3804	0.6902
	NFSP	0.4421	0.2211
OG	NFCP	0.4514	0.2257
	NFSP	0.4227	0.2114



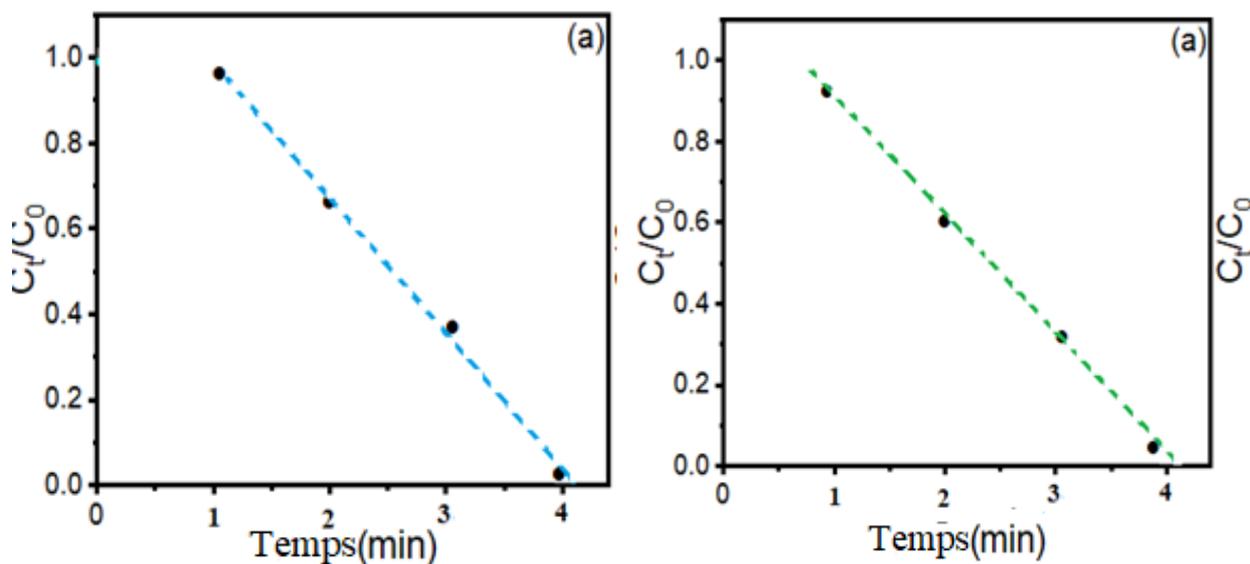
**Figure IV. 1-** UV-vis du colorant MB pour (a) absorption sans  $\text{NaBH}_4$  pour NFCP, (b) décolorisation NFSP sans  $\text{NaBH}_4$  (c) réduction catalytique en présence de catalyseur NFCP et  $\text{NaBH}_4$ , (d) réduction catalytique en présence de catalyseur NFSP et  $\text{NaBH}_4$ .



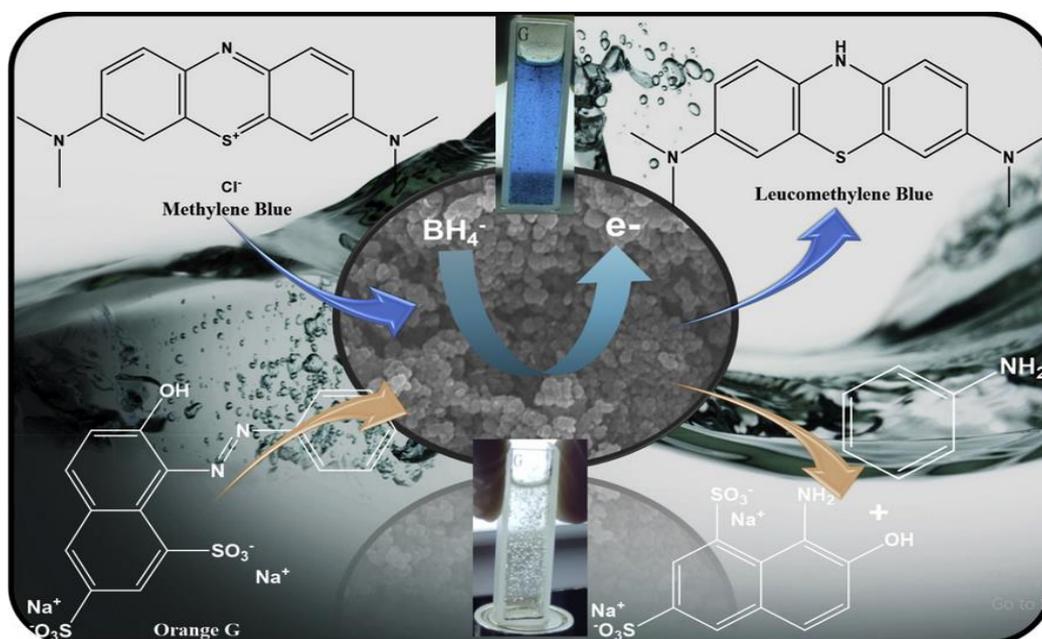
**Figure IV. 2-** Image (e) et (f) : UV-vis du colorant OG pendant la réduction catalytique en absence et présence du catalyseur NFCP et NFSP respectivement, et les tracés (g) et (h) présente la réduction catalytique en présence des catalyseurs de NFCP et NFSP respectivement et en présence de NaBH<sub>4</sub>.



**Figure IV. 3-** Conversion du colorant MB en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b) en fonction du temps de réaction (min).



**Figure IV. 4-** Conversion du colorant OG en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b) en fonction du temps de réaction (min).



**Figure IV. 5-** Illustration schématique de la réduction de MB et OG en utilisant le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  comme catalyseur et le  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur.

A partir de la **Figure IV.4**, on peut observer que parmi les deux échantillons, la valeur de  $K_{\text{app}}$  pour le NFSP est de  $1.3804 \text{ min}^{-1}$  ce qui est supérieur au NFSP  $0.4421 \text{ min}^{-1}$  contre le colorant BM voir (**Tableau IV.1**).

Les valeurs  $K_{\text{app}}$  résultantes des catalyseurs contre OG ont été observées à partir de la **Figure VI.2(g)** et (h), le NFSP a également montré une supériorité dans la réduction du colorant anionique Orange G par rapport au NFSP.

Nous pouvons remarquer que l'illustration schématique de la réduction de MB et OG en utilisant le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  comme catalyseur et le  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur pour mener à bien la réduction voir (**Tableau IV.5**).

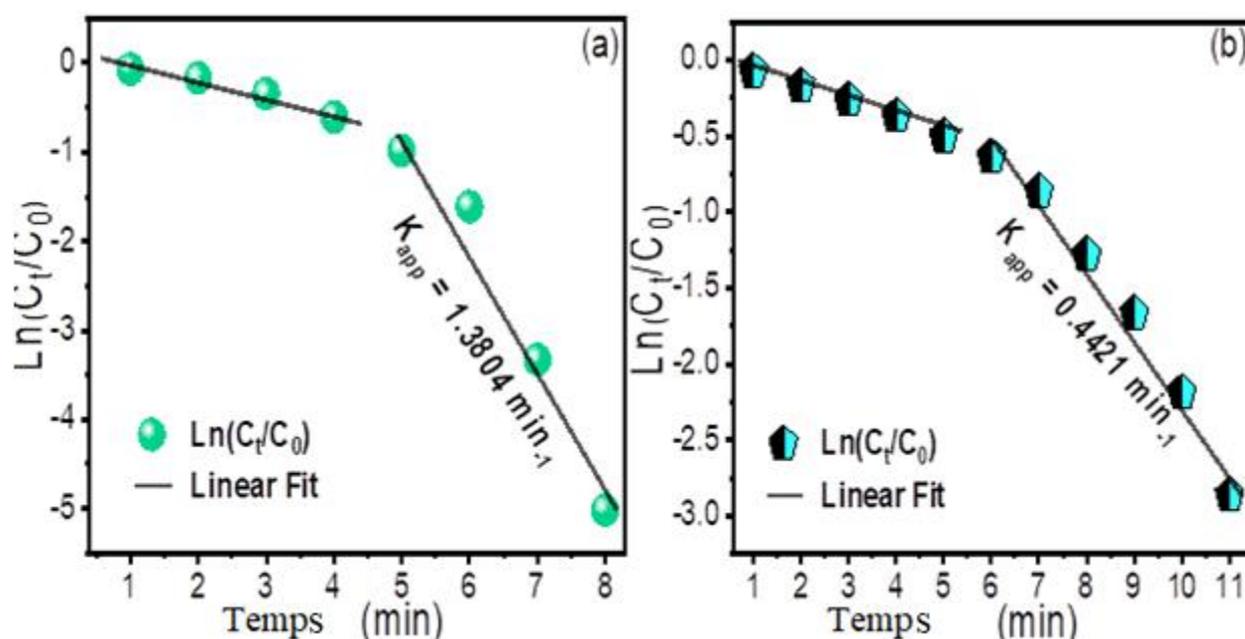
Les valeurs obtenues étaient de  $0,4514 \text{ min}^{-1}$  et  $0,4227 \text{ min}^{-1}$  pour le NFSP et le NFSP respectivement voir (**Tableau IV.1**) où la constante de vitesse  $K_{\text{app}}$  a été calculée à partir de la cinétique de pseudo-premier ordre comme décrit dans l'équation Eq VI. (1).

La dégradation du (MB) a d'abord commencé à un rythme lent, mais ensuite la réaction a augmenté rapidement. On peut également observer que pour les deux catalyseurs, il y a une période d'induction, cette période d'induction ( $t_0$ ) est un temps de retard pendant la réduction du colorant MB où divers atomes de la surface du catalyseur restent prêts avant le début de la réaction [22].

## Chapitre IV : Photo réduction des colorants BM et OG par les Ferrite de Nickel

Les atomes de la surface du catalyseur exposent leurs sites actifs en termes de faces, d'arêtes ou de coins, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de réaction et le délai est considéré comme positif [23]. Cette période a pris généralement entre quelques secondes à des heures dans certains cas.

Lorsque le retard de la période d'induction de NFCP et NFSP était de 4 et 5 min respectivement voir (**Figure. IV.6**) pour le colorant OG, aucune période d'induction n'a été observée, ceci est, principalement, dû aux interactions électrostatiques favorables entre le colorant anionique et la charge de surface positive des catalyseurs permettant une réduction photocatalytique très rapide (04 min pour les deux matériaux).



**Figure IV. 6-** Présente  $\ln [C_t/C_0]$  en fonction du temps pour la réduction du colorant MB en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b).

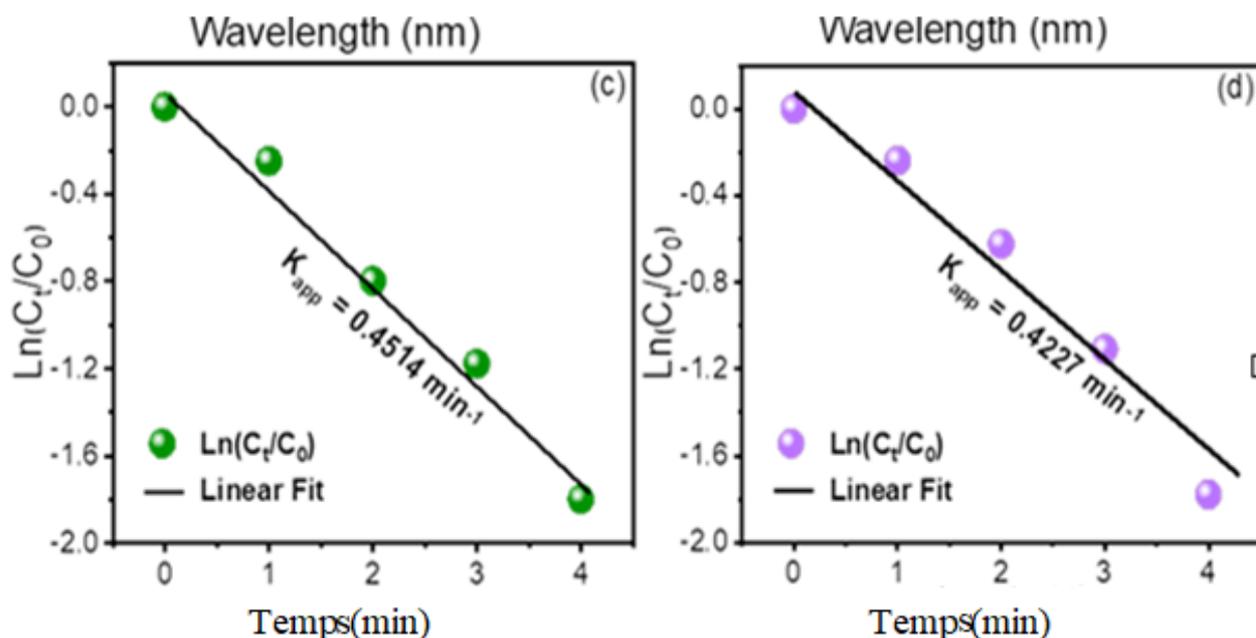


Figure IV. 7-  $\ln [C_t/C_0]$  en fonction du temps pour la réduction du colorant OG en utilisant le catalyseur NFCP (a) et NFSP (b).

Une étude comparative a été réalisée entre nos photocatalyseurs et d'autres matériaux déjà publiés précédemment dans la littérature. Pour mieux distinguer les différences, les résultats ont été regroupés dans (**Tableau IV.2**). Le NFCP montre une bonne activité catalytique envers le colorant MB comparé au NFSP et à beaucoup d'autres photocatalyseurs à base de métaux nobles (comme Ag ou Au).

Il a été constaté que la constante de vitesse apparente normalisée par le poids effectif du catalyseur ( $K$ ) était de  $0,6902 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  pour le NFCP et de  $0,2211 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$  pour le NFSP. La concentration du colorant MB et la masse du catalyseur doivent être prises en compte lors de la comparaison. En effet, la concentration utilisée du polluant est assez élevée, alors que la masse du catalyseur est faible, ceci prouve une fois de plus l'efficacité du matériau NFCP ainsi que du NFSP et en prenant en considération leur faible coût, nous pouvons affirmer qu'ils sont d'excellents catalyseurs.

**Tableau IV. 2-** Etude comparative via la réduction du colorant BM entre le catalyseur NFCP et ceux de la littérature voir tableau ci-dessous :

Catalyst	Catalyst amont (mg)	[Polluant] (mM)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ . $\text{mg}^{-1}$ )	Ref
Ni-Y	3	0.01	0.3	0.100	[230]
Co/Zelite@ALG	4	0.6	1.40	0.35	[231]
Au@polypyrrole/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	2	0.06	0.26	0.13	[235]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Polydopamine- Ag	5	0.1	0.43	0.086	[236]
Au@ $\text{TiO}_2$	2	0.04	0.156	0.078	[237]
Au@TA-GH	2	0.03	0.310	0.155	[238]
Ag/PSNM-3	2	0.03	0.13	0.065	[239]
Ag- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	5	0.16	0.48	0.096	[240]
MIL-101(Cr)/CuNPs	3	0.6	0.50	0.167	[241]
M(1)@MIL-101/CA	4.8	0.6	0.962	0.200	[242]
NFCP	<b>2</b>	<b>0.6</b>	<b>1.3804</b>	<b>0.6902</b>	<b>Notre Travail</b>

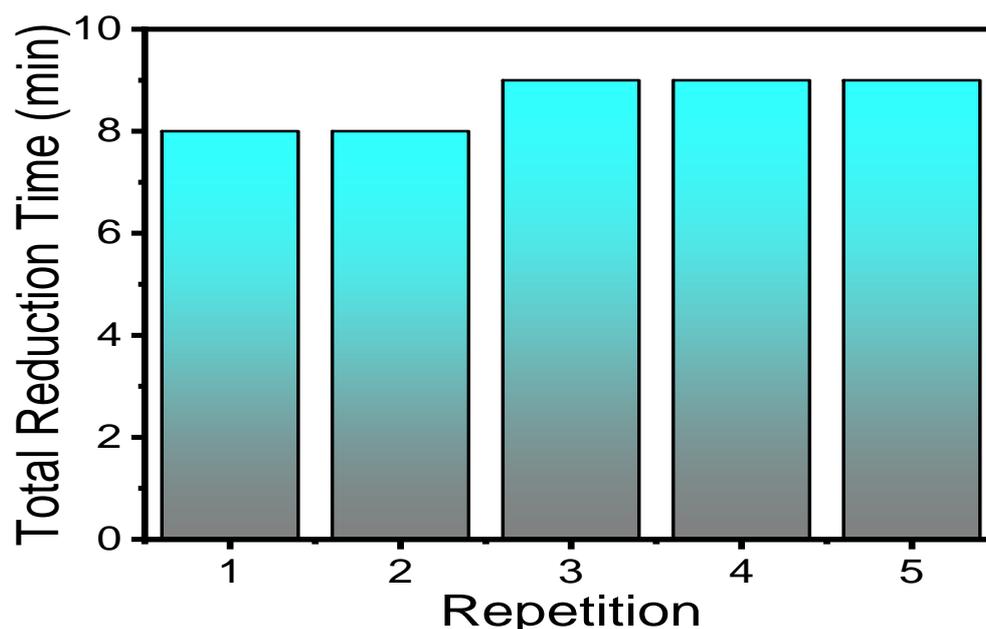
### IV.3- Recyclage des catalyseurs :

La capacité la plus importante de ces nanoparticules est la réutilisation du catalyseur sans perdre son activité.

Dans cette étude, l'efficacité de réutilisation de notre meilleur catalyseur "NFCP" a été étudiée. Après la dégradation totale, un aimant externe a été utilisé facilement pour séparer le catalyseur de la solution, après lavage avec de l'eau distillée le catalyseur a été réutilisé. Après chaque manipulation, l'activité du catalyseur a été estimée par le spectrophotomètre UV-Vis.

## Chapitre IV : Photo réduction des colorants BM et OG par les Ferrite de Nickel

Les résultats sont exposés dans (**Figure VI. 8**), cette manipulation a été répétée 5 fois pour prouver que ce photocatalyseurs a une activité stable. En effet, les résultats montrent que la capacité du catalyseur dans la réduction du colorant organique (MB) n'a pas diminué après 5 manipulations ce qui est très prometteur.



**Figure VI. 8-** Réutilisation du catalyseur NFCP pendant cinq cycles consécutifs via la réduction du colorant MB :

### IV.4. Conclusion :

Dans la présente étude, la synthèse de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a été réalisée avec différents contre-ions nommés NFCP et NFSP avec une étude comparative des propriétés d'activité de photo réduction envers le colorant OG et MB a été réalisée. La capacité d'adsorption des deux catalyseurs a été évaluée et on constate qu'aucune adsorption n'a eu lieu même lorsque le matériau est resté en contact avec le colorant pendant une longue période. La cinétique de la dégradation en utilisant le  $\text{NaBH}_4$  et le catalyseur a été étudiée au cours de cette recherche. Les deux photocatalyseurs ont montré une haute activité de photo réduction vers la réduction du colorant BM et OG. La meilleure performance a été obtenue pour le catalyseur NFCP ayant la plus petite taille selon la phase la plus pure en raison de la meilleure formation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et de la compatibilité entre leurs contre-ions. Une période d'induction a été observée uniquement dans la réduction du colorant (BM). La constante de vitesse la plus élevée  $k_{\text{app}}$  été trouvée  $1.3804 \text{ min}^{-1}$  et  $0.4514 \text{ min}^{-1}$  pour les colorants (MB) et (OG) respectivement et correspondant au meilleur catalyseur.

## Références bibliographiques :

1. Baye, A.F., R. Appiah-Ntiamoah, and H. Kim, Synergism of transition metal (Co, Ni, Fe, Mn) nanoparticles and “active support” Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ C for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Science of The Total Environment*, 2020. **712**: p. 135492.
2. Begum, R., et al., Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016. **18**(8): p. 1-24.
3. Zaoui, F., et al., Ultrasonic preparation of a new composite poly (GMA)@ Ru/TiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: application in the catalytic reduction of organic pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. **260**: p. 124146.
4. Hachemaoui, M., et al., Composites beads based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. **164**: p. 468-479.
5. Boughrara, L., et al., New alginic acid derivatives ester for methylene blue dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022. **205**: p. 651-663.
6. Bencherif, S.D., et al., Synthesis, characterization and photocatalytic performance of calcined zncr-layered double hydroxides. *Nanomaterials*, 2021. **11**(11): p. 3051.
7. Tatarchuk, T., et al., Green and ecofriendly materials for the remediation of inorganic and organic pollutants in water. A new generation material graphene: Applications in water technology, 2019: p. 69-110.
8. Tatarchuk, T., et al., Green synthesis, structure, cations distribution and bonding characteristics of superparamagnetic cobalt-zinc ferrites nanoparticles for Pb (II) adsorption and magnetic hyperthermia applications. *Journal of Molecular Liquids*, 2021. **328**: p. 115375.
9. Nejad, M.S. and H. Sheibani, Super-efficient removal of arsenic and mercury ions from wastewater by nanoporous biochar-supported poly 2-aminothiophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022. **10**(3): p. 107363.
10. Aminzadeh, H., et al., Assembly of CuO nanorods onto poly (glycidylmethacrylate)@ polyaniline core-shell microspheres: Photocatalytic degradation of paracetamol. *Applied Organometallic Chemistry*, 2021. **35**(12): p. e6423.
11. Reyes-Pérez, F., et al., Visible-light-enhanced photocatalytic activity of totally inorganic halide-based perovskite. *ChemistrySelect*, 2018. **3**(36): p. 10226-10235.
12. Benhadria, N., et al., Catalytic reduction of methylene blue dye by copper oxide nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, 2022. **33**(1): p. 249-260.
13. Habeche, F., et al., Recent advances on the preparation and catalytic applications of metal complexes supported-mesoporous silica MCM-41. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020. **30**(11): p. 4245-4268.
14. Hachemaoui, M., et al., Improved catalytic activity of composite beads calcium alginate@ MIL-101@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards reduction toxic organic dyes. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021. **29**(12): p. 3813-3826.
15. Shah, S.A., et al., Biomass impregnated zero-valent Ag and Cu supported-catalyst: Evaluation in the reduction of nitrophenol and discoloration of dyes in aqueous medium. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2021. **938**: p. 121756.
16. Bakhsh, E.M., et al., Development of alginate@ tin oxide-cobalt oxide nanocomposite based catalyst for the treatment of wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **187**: p. 386-398.
17. Wang, C., et al., Preparation, characterization and application of polysaccharide-based metallic nanoparticles: a review. *Polymers*, 2017. **9**(12): p. 689.

18. Ali, F., et al., Eggshell membranes coated chitosan decorated with metal nanoparticles for the catalytic reduction of organic contaminates. *Carbohydrate Polymers*, 2021. **259**: p. 117681.
19. Begum, R., et al., Crosslinked polymer encapsulated palladium nanoparticles for catalytic reduction and Suzuki reactions in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 2021. **338**: p. 116780.
20. Mittal, S. and A. Roy, Fungus and plant-mediated synthesis of metallic nanoparticles and their application in degradation of dyes, in *Photocatalytic degradation of dyes* 2021, Elsevier. p. 287-308.
21. Paramesh, C.C., et al., Silver nanoparticles synthesized using saponin extract of *Simarouba glauca* oil seed meal as effective, recoverable and reusable catalyst for reduction of organic dyes. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2021. **3**: p. 100005.
22. Mekki, A., et al., Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021. **310**: p. 110597.
23. Mekki, A., et al., Catalytic behavior and antibacterial/antifungal activities of new MNPs/zeolite@ alginate composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022. **198**: p. 37-45.
24. Narayanan, K.B. and H.H. Park, Homogeneous catalytic activity of gold nanoparticles synthesized using turnip (*Brassica rapa* L.) leaf extract in the reductive degradation of cationic azo dye. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015. **32**: p. 1273-1277.
25. Khan, S.A., et al., Chitosan coated NiAl layered double hydroxide microsphere templated zero-valent metal NPs for environmental remediation. *Journal of Cleaner Production*, 2021. **285**: p. 124830.

# **Chapitre V : Application biologique des Ferrite de Nickel :**

## V.1. Introduction :

La nanotechnologie, qui fait partie de la science moderne des matériaux, offre de nombreuses applications innovantes dans des domaines tels que la transformation des aliments, la production agricole et les techniques médicales sophistiquées [1]. Cette technologie peut être définie comme l'exploration des matériaux à l'échelle nanométrique, dans laquelle les propriétés et les fonctions des systèmes vivants et anthropiques sont déterminées [2]. En effet, la taille nanométrique des nanoparticules (NPs) leur confère généralement une surface plus importante par rapport aux particules de taille macro ( $\mu\text{m}$ ). [3].

Ces dernières leur permettent d'être appliquées dans des domaines tels que la nanomédecine, la bio-nanotechnologie, ou comme agent antibactérienne [3].

En raison de leurs propriétés uniques, les nanoparticules sont actuellement exploitées comme agents antibactériens. Toutefois ces applications nécessitent des nanoparticules qui ne sont pas toxiques pour les micro-organismes et présentent une bonne biocompatibilité avec les cellules humaines [4].

On note aussi que les divers mécanismes antibactériens des nanomatériaux sont principalement attribués à leur rapport surface spécifique/volume élevé.

Les propriétés intrinsèques des nanoparticules métalliques, telles que les oxydes et les ferrites, sont caractérisées par leur taille, leur composition, leur pureté, leur cristallinité et leur morphologie [5].

La réduction de la taille à l'échelle nanométrique permet aux nanoparticules (NPs) d'interagir de manière unique avec les biomolécules cellulaires, facilitant ainsi leur transfert physique dans les structures cellulaires internes.

Ces nanoparticules sont devenues récemment très importantes dans les sciences fondamentales et appliquées, ainsi que dans la bio nanotechnologie.

Le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de taille nanométrique présente une activité antibactérienne significative sur un large éventail d'espèces bactériennes étudiées par un grand nombre de chercheurs [6].

Le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est actuellement étudié en tant qu'agent antibactérien dans des formulations à l'échelle microscopique et nanométrique [7].

Ce dernier présente des activités antimicrobiennes lorsque la taille des particules est réduite à l'échelle nanométrique, ainsi le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de taille nanométrique peut interagir avec la surface des bactéries et/ou avec le noyau bactérien où il pénètre à l'intérieur de la cellule, et présente des mécanismes bactéricides distincts [8].

Les interactions entre les matériaux uniques tels que les nanoparticules et les bactéries, ont été exploitées dans des applications antimicrobiennes, notamment dans l'industrie alimentaire. Il est intéressant de noter que plusieurs études ont montré que les nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ne sont pas toxiques pour les cellules humaines [9].

Dans cette partie de l'étude, nous avons examiné les mécanismes sous-jacents à l'activité antibactérienne des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Nous avons aussi évalué la viabilité de trois souches de bactéries. Et ainsi discuté les différents facteurs qui peuvent affecter l'activité antibactérienne des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , la taille des particules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , leur pureté de phase et leur morphologie [10]. Tous ces paramètres influent sur les bactéries au niveau moléculaire en modifiant certaines de leurs fonctions essentielles [11]. Elles varient aussi en fonction de quatre facteurs tels que le temps, la concentration de l'agent antibactérien, les conditions physico-chimiques du milieu et le nombre et l'état des bactéries.

## **V.2. Expérimentale :**

### **V.2.1. Matériels chimiques :**

Les matériaux élaborés  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , à partir de différents contre ions à savoir nitrate et sulfate, ont été utilisés afin d'évaluer leurs activités potentielles dans le domaine biologique vis-à-vis de 3 souches microbiennes.

### **V.2.2. Souches microbiennes :**

Les tests antimicrobiens ont été effectués sur 2 souches référencées, à savoir 2 souches bactériennes à Gram négatif *Escherichia coli* ATCC 25922 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, et une souche à Gram positif *Staphylococcus aureus*.

### **V.2.3. Milieux de culture :**

Pour examiner l'activité antibactérienne de notre échantillon, le bouillon nutritif a été utilisé comme milieu d'enrichissement pour nos souches bactériennes *E. Coli* [12] *P. aeruginosa* [13].

Afin d'obtenir colonies jeunes pour une activité antibactérienne et antifongique, les souches bactériennes ont été repiquées respectivement sur un milieu gélose nutritif (GN) ou gélose Sabouraud [14].

En employant la méthode de diffusion en milieu solide, une gélose Mueller Hinton et le milieu PDA ont été utilisés. Pour avoir une épaisseur de 4 mm, 20 ml de chaque milieu en surfusion est imprégné dans des boîtes de pétri de 90 mm de diamètre. Afin d'assurer une meilleure uniformisation de la surface de la gélose, les boîtes ont été disposées sur une surface plane cette étape est effectuée avant la solidification de la gélose.

#### **V.2.4. Préparation de l'inoculum :**

Une boucle de platine a été utilisée pour sélectionner 1 à 2 colonies bactériennes précisément identiques et bien isolées parmi les jeunes colonies. Ces colonies ont, ensuite, été placées dans un tube contenant 5 ml d'eau physiologique et ont été soumises à un vortex. La densité de l'inoculum a été modifiée à 0,5 Mc Farland. Pour créer une suspension bactérienne avec 10<sup>6</sup> CFU/ml, des dilutions appropriées ont été faites avec de l'eau physiologique [15, 16].

#### **V.2.5. La méthode de diffusion en milieu solide :**

La technique de propagation en milieu gélosé est une méthode qualitative permettant de connaître le degré de sensibilité des micro-organismes à un matériau de test antibiotique [17]. Cette méthode dépend de la capacité de diffusion de la solution antibactérienne à l'intérieur d'une boîte de Pétri [18], et à partir de puits creusés par carottage dans un milieu nutritif solide (Mueller Hinton ou PDA) qui ont été préalablement réunis avec une culture microbienne [19].

#### **V.2.6. Ensemencement :**

Un à deux millilitres de chaque suspension bactérienne préalablement réalisée sont placés en des points distincts sur des plaques de gélose Mueller-Hinton pour les souches bactériennes ou PDA pour la souche fongique dans des boîtes de Pétri, avant d'être homogénéisés dans toutes les directions pour couvrir toute la surface de la gélose. Après une minute de contact de la suspension bactérienne avec la gélose, l'excès de suspension est retiré à l'aide d'une pipette Pasteur stérile. Les plaques de gélose sont ensuite maintenues à la température du laboratoire pendant 15 minutes [17].

### V.2.7. Dépôts des matériaux :

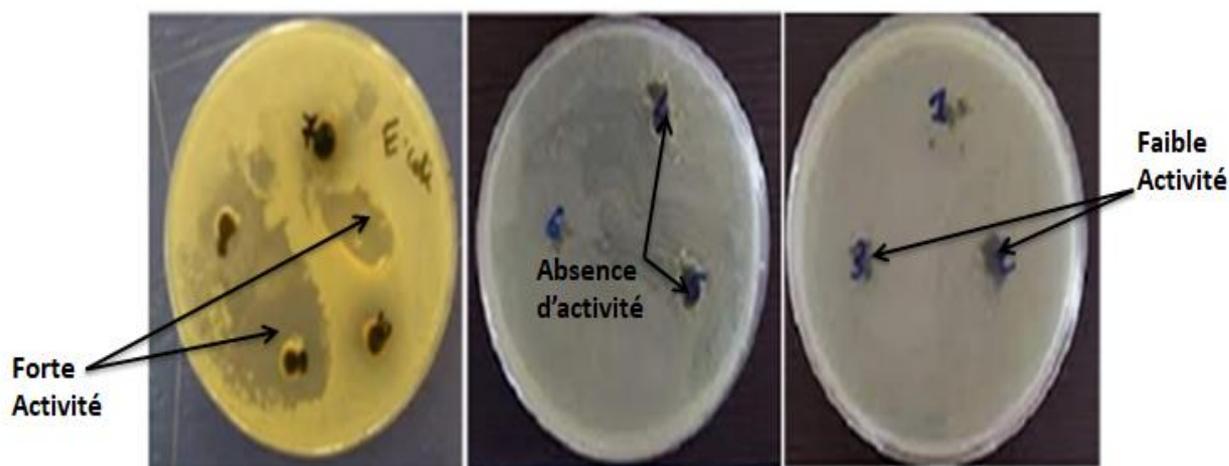
Les puits sont creusés par carottage de la surface de la gélosée de Mueller-Hinton ou PDA précédemment ensemencés, à l'aide d'une pipette pasteur flambée au Bec Bunsen. Les différents NPS de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthétisés par différents anion précurseurs sont déposés dans leurs puits respectifs, afin de permettre la pré-diffusion les boîtes gélosées préparées et sont maintenues à la température du laboratoire pendant 15 min, ensuite, elles sont incubées à 37°C pendant 24 heures pour les souches bactériennes et à 30°C pendant 48 heures pour souche fongique.

### V.2.8. Analyse et interprétation des résultats :

À l'aide d'une règle, les diamètres des zones d'inhibition autour des puits sont déterminés en millimètre.

### V.3. Résultats des tests de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion :

La **Figure V.1** montre les images des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition des matériaux contre ions : NFCP et NFSP contre les souches bactériennes. Les zones d'inhibition sont résumées dans le **Tableau V.1**.



**Figure V. 1-** Tests de zone d'inhibition des nanoparticules NFCP et NFSP.

**Tableau V. 1-** Résultats des tests antibactériens des nanoparticules NFSP et NFSP contre les souches bactériennes :

	Gram-positive	Gram-negative	
	<i>S. aureus1</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
<b>NFCP</b>	Faible Activité	18 mm	Faible Activité
<b>NFSP</b>	/	12 mm	/

Le **Tableau IV. 1.** montre les résultats de l'évaluation de l'activité antimicrobienne des nanoparticules magnétiques de NFSP et NFSP contre les souches bactériennes évaluée par la méthode de diffusion en milieu de gélose et mesuré les zones d'inhibition en unité de millimètre (voir Figure IV. 1).

L'interprétation des résultats de l'activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* et *P.aeruginosa*), Gram positif (*S.aureus1*).

Les images montrent que les deux nanoparticules NFSP et NFSP ne possèdent aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes gram positif (*S. aureus 1*). Mais il présente une activité antibactérienne importante contre les bactéries de Gram négatifs (*E. coli*) de diamètre de 12 à 16 millimètre. Mais pour la bactérie (*P. aeruginosa*), elle possède une faible activité pour les deux catalyseurs. Cependant, le catalyseur NFSP a montré un effet antibactérien synergique évident, cela est probablement dû à leur petite taille cristallite et meilleur phase pure qui montrent une certaine activité antibactérienne [3].

### V.7.Conclusion :

Les couples NFSP et NFSP ont donné un résultat satisfaisant dans le domaine biologique tel que leurs utilisations comme des agents inhibiteurs antibactériens. Les résultats de l'activité antibactérienne des nanoparticules magnétiques contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* ATCC 25922 et *P.aeruginosa* ATCC 27853) sont bons par rapport au bactérie de gam positif (*S.aureus1* ATCC 25923). Le résultat montre que le catalyseur qui possède une taille petite présente une activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes, par contre les nanoparticules présentent une faible activité antibactérienne, donnent des résultats qui semblent être prometteurs dans le domaine biologique.

## Référence Bibliographique:

1. Sahoo, S. Socio-ethical issues and nanotechnology development: Perspectives from India. in 10th IEEE International Conference on Nanotechnology. 2010. IEEE.
2. Pal, S. and Y.K. Tak, Y Song, JM (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol.* **73**(6): p. 1712-1720.
3. Ashe, B., A Detail investigation to observe the effect of zinc oxide and Silver nanoparticles in biological system, 2011.
4. Babu, L.K. and Y. Reddy, A novel thermal decomposition approach for the synthesis and properties of superparamagnetic nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its antibacterial, electrocatalytic properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020. **33**(4): p. 1013-1021.
5. Buzea, C., I. Pacheco, and K. Robbie, Nanoparticle classification. *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. Biointerphases*, 2007: p. 26-27.
6. Rasheed, T., et al., A cost-effective approach to synthesize NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MXene heterostructures for enhanced photodegradation performance and anti-bacterial activity. *Advanced Powder Technology*, 2021. **32**(7): p. 2248-2257.
7. Malik, A.R., et al., Lime peel extract induced NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NPs: Synthesis to applications and oxidative stress mechanism for anticancer, antibiotic activity. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2022. **26**(2): p. 101422.
8. Seil, J.T. and T.J. Webster, Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *International journal of nanomedicine*, 2012. **7**: p. 2767.
9. Sahnoune, D., Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinelles, 2022, Université de mohamed kheider biskra.
10. Lawal, O.A., et al., In vitro antibacterial activity of aqueous extracts of *Bidens pilosa* L.(Asteraceae) from Nigeria. *British Microbiology Research Journal*, 2015. **8**(4): p. 525-531.
11. Zhu, Y., et al., Polycationic synergistic antibacterial agents with multiple functional components for efficient anti-infective therapy. *Advanced Functional Materials*, 2018. **28**(14): p. 1706709.
12. Seydi, M., et al., Méningites au cours des bactériémies à *Escherichia coli* à la clinique des maladies infectieuses Ibrahima-Diop-Mar du Centre hospitalier national de Fann à Dakar (Sénégal). *Médecine et maladies infectieuses*, 2005. **35**(6): p. 344-348.
13. Mérens, A., et al., *Pseudomonas aeruginosa* et résistance aux antibiotiques. *Revue francophone des laboratoires*, 2011. **2011**(435): p. 49-62.
14. ABDALLAH, R., D. Frikha, and S.M.E.S. SASSI, EVALUATION IN VITRO DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE ET ANTIFONGIQUE DE QUATRE ESPECES ALGALES MARINES IN VITRO EVALUATION OF THE ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITIES OF MARINE ALGAE. *Journal de l'Information Médicale de Sfax*, 2019: p. 38.
15. Kishore, G.K., S. Pande, and A.R. Podile, Biological control of late leaf spot of peanut (*Arachis hypogaea*) with chitinolytic bacteria. *Phytopathology*, 2005. **95**(10): p. 1157-1165.
16. Kooti, M., P. Kharazi, and H. Motamedi, Preparation and antibacterial activity of three-component NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ PANI@ Ag nanocomposite. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014. **30**(7): p. 656-660.
17. Allen, H.K., et al., Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology*, 2010. **8**(4): p. 251-259.
18. Teanpaisan, R., et al., Screening for antibacterial and antibiofilm activity in Thai medicinal plant extracts against oral microorganisms. *Journal of traditional and complementary medicine*, 2017. **7**(2): p. 172-177.
19. Ushimaru, P.I., et al., Antibacterial activity of medicinal plant extracts. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2007. **38**: p. 717-719.

# **Conclusion Générale :**

## CONCLUSION

Cette thèse se concentre sur la préparation et l'application de diverses nanoparticules magnétiques de type nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . L'efficacité de ces nanoparticules est testée dans diverses applications telles que la fabrication de magnétisme, la photoréduction des polluants organiques et l'inhibition des bactéries en biologie. Les résultats de cette étude démontrent la capacité des nanoparticules magnétiques  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  à être utilisée efficacement dans ces domaines d'application, ce qui peut avoir des implications importantes pour la santé et l'environnement.

**La première partie** de ce travail porte sur la synthèse de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Dans un premier temps, nous avons utilisé la technique de co-précipitation simple en se servant des sels de fer et de nickel avec les différents anions précurseurs tels que le chlorure, le sulfate et le nitrate. Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour comparer les spectres obtenus avec ceux disponibles dans la littérature. Les résultats ont montré que les matériaux obtenus sont cristallins et présentent les mêmes caractéristiques structurales que les  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  hautement ordonnés.

La variation de l'anion précurseur entre le fer et le nickel a conduit à des différences remarquables en termes de pureté de phase, de structure, de morphologie et de taille cristalline des nanoparticules. Différentes méthodes de calcul de la taille cristalline des  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ont été utilisées, notamment celle de Debye-Scherrer en prenant en compte la pleine largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, et la méthode de Williamson-Hall en se servant de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de Bragg pour éliminer l'élargissement de la contribution instrumentale et enfin la méthode de size strain plot pour étudier les contributions individuelles des tailles de cristallites et de la déformation du réseau sur l'élargissement du pic des  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Une analyse par VSM a été effectuée pour étudier la boucle d'hystérésis du catalyseur NFCP en présentant les valeurs d'aimantation à saturation ( $M_s$ ), d'aimantation rémanente ( $M_r$ ), de coercivité ( $H_c$ ), de rapport d'équerrage ( $M_r/M_s$ ) ainsi que le moment magnétique ( $nB$ ).

Le MEB a confirmé l'efficacité du changement des ions précurseurs sur la dispersion morphologique des nanoparticules, tandis que l'EDX a montré la présence de tous les composants de la molécule  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

La spectroscopie infrarouge FTIR a été utilisée pour étudier la différence entre les groupes fonctionnels pour les deux matériaux de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pour confirmer la composition élémentaire de la surface du matériau, une analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée pour le meilleur catalyseur "NFCP", ce qui est conforme aux résultats obtenus par analyse EDX. En outre, le potentiel zêta a été mesuré dans la gamme de pH de 3 à 11 pour déterminer la charge de surface.

**La deuxième partie** de ce travail de recherche a été consacrée à la photo-réduction des polluants organiques en se servant des nanoparticules synthétisées.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption est très faible avec les deux catalyseurs lorsque le matériau est resté en contact avec le colorant, même pendant une longue période. La cinétique de la dégradation, par l'utilisation du réducteur NaBH<sub>4</sub> et le catalyseur, a été aussi étudiée. Les deux photocatalyseurs ont montré une forte activité de photoréduction vers la réduction des colorants MB et OG. La meilleure performance a été obtenue pour le catalyseur NFCP ayant la plus petite taille selon la phase la plus pure en raison de la meilleure formation de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la compatibilité entre leur anion précurseur. Une période d'induction a été observée uniquement dans la réduction du colorant MB. La constante de vitesse la plus élevée  $k_{app}$  a été trouvée 1.3804 min<sup>-1</sup> et 0.4514 min<sup>-1</sup> pour les deux colorants correspondant le meilleur catalyseur NFCP. Enfin, nous avons évalué la recyclabilité des catalyseurs, ou leurs performances ont donné lieu à des résultats satisfaisants lors de leur réutilisation.

Enfin, **la troisième partie** de ce travail concerne l'application biologique des nanoparticules synthétisée en tant qu'inhibiteurs de bactéries. Ces nanoparticules ont été testées contre des colonies de bactéries de gram positif et négatif. Les résultats montrent que le catalyseur qui possède une taille petite, présente une activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes. Mais les nanoparticules possèdent une faible activité antibactérienne et donnent des résultats qui semblent être prometteurs dans le domaine biologique.

En conclusion, la variation des précurseurs anioniques a une influence significative sur la structure et la taille cristalline des nanoparticules, ce qui les rend adaptés pour différentes applications telles que la fabrication des magnétismes, l'utilisation en tant qu'agent catalytique en présence de réducteurs pour dépolluer les eaux usées des colorants industriels et également en tant qu'inhibiteur antimicrobien.