



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par:

**KAID Hamza  
&  
KERDOUCI Ilham**

Sur le thème

---

**Traitement des effluents de la tannerie « ACED »  
de Rouiba : Adsorption /photoréduction du  
Cr(VI) en Cr(III) sur les ferrites de type spinelles.**

---

Soutenu publiquement le 08 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme EL KORSO Sanâa

Mr CHOUKCHOU BRAHAM Abderrahim

Mme BENAÏSSA Sihem

Professeure

Professeur

MCB

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

ENSTP d'Alger

Présidente

Examinateur

Encadrante

*Année Universitaire : 2022 ~ 2023*

## *Remerciement*

*Nous voudrions adresser toute notre gratitude au Professeur **Chewki ZIANI CHERIF**, directeur du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen pour son accueil au sein de son laboratoire et aussi pour tout ce qu'il a pu nous apporter pendant ces six mois de travail.*

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance au Professeure **Sanaa EL KORSO** qui a accepté de présider le jury. Nous remercions le Professeur **CHOUKCHOU BRAHAM Abderrahim** pour son temps consacré à examiner ce mémoire, et aussi d'avoir bien voulu faire partie du jury.*

*Nous voudrions remercier grandement notre encadrant, Madame **Sihem BENAÏSSA**. Par ses conseils multiformes et la richesse de ses connaissances, cela nous a permis de mener à terme ce travail.*

*Nos remerciements vont également à Mesdames **Fawzia MEKIDECHE**, directrice de l'École Nationale Supérieure des Travaux Publics d'Alger (ENSTP), et **Khaoula DIB**, chef de département, pour l'accueil et les conditions de travail privilégiées qui nous étaient offertes durant notre stage à Alger.*

*Nos plus sincères remerciements s'adressent aux doctorantes **Ghezlane BERRAHOU** et **Zineb CHOUKCHOU BRAHAM** pour leur aide bienveillante lors des expériences de caractérisation par DRX.*

*Enfin, nous remercions nos enseignants du Département de Chimie, qui nous ont accompagnés et aidés à s'améliorer durant toute notre formation.*

## *Dédicace*

*À mes chers parents, Je tiens à vous dédier ce mémoire en reconnaissance de tout le soutien inconditionnel que vous m'avez apporté tout au long de mon parcours universitaire. Votre amour, vos encouragements et votre dévouement ont été des sources d'inspiration pour moi. Vos sacrifices et votre confiance en moi m'ont permis d'atteindre ce moment important de ma vie.*

*À mes frères et sœurs, merci d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir soutenu et encouragé.*

*À mes amis Hikmet, Karim et Saïd, Votre amitié sincère et votre soutien inébranlable ont été d'une valeur inestimable pour moi.*

*Enfin, à toute la promo Chimie Appliquée 2023, nous avons parcouru ensemble un chemin rempli de défis et de réussites. Nous avons partagé des moments de joie, de rires et de travail acharné. Je tiens à vous remercier pour votre amitié, votre soutien et votre esprit collaboratif.*

**KAID HAMZA**

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse mon adorable mère*

*Mounira.*

*A l'homme, ma précieuse offre de Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect à mon cher père*

*Noureddine.*

*A ma grand-mère Yamina, qui a toujours souhaité que je réussisse dans mes études.*

*A mes chères sœurs Hanae, Afrah, Imane en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et les sacrifices que m'ont toujours faits.*

*A mon frère Mohamed, qui n'a jamais cessé de me soutenir, m'encourager et me conseiller tout au long de ma vie.*

*A mes chers amis K. Chaïma et T. Zineb qui m'ont toujours encouragé et souhaiter plus de succès.*

*Sans oublier mon binôme K. Hamza pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A toute la promotion « Master 2 » Chimie Appliquée  
2023*

*KERDOUCI Ilham*

# TABLE DES MATIERES

<i>REMERCIEMENT</i> .....	<i>I</i>
<i>DEDICACE</i> .....	<i>II</i>
<i>DÉDICACE</i> .....	<i>III</i>
<i>TABLE DES MATIERES</i> .....	<i>IV</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i> .....	<i>VI</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i> .....	<i>VII</i>
<i>INTRODUCTION GENERALE</i> .....	<i>1</i>
<i>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</i> .....	<i>2</i>
<i>CHAPITRE I :</i> .....	<i>3</i>
<i>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i> .....	<i>3</i>
I.1. Tannerie « ACED » de Rouïba : .....	<i>3</i>
I.1.1. Procédé de fabrication du cuir :.....	<i>3</i>
I.2. Procédé de tannage : .....	<i>4</i>
I.3. Impact nocif du chrome sur la santé et l'environnement: .....	<i>4</i>
I.4. Traitement des effluents liquide :.....	<i>5</i>
I.4.1. L'adsorption et la photocatalyse solaire :.....	<i>5</i>
I.4.1.1. L'adsorption : .....	<i>5</i>
I.4.1.2. La photocatalyse solaire :.....	<i>5</i>
I.4.2. La photoréduction du Cr(VI) en Cr(III) : .....	<i>6</i>
I.4.2.1 Matériau performant en photo réduction du Cr(VI) en Cr(III) : .....	<i>8</i>
I.4.2.2 Généralité sur la structure spinelle :.....	<i>8</i>
a) <b>Ferrites spinelle</b> : .....	<i>8</i>
b) <b>Type des ferrites spinelle</b> : .....	<i>8</i>
I.4.2.3 Les ferrites spinelles en photocatalyse :.....	<i>9</i>
I.4.2.4 Etat de l'art :.....	<i>10</i>
<i>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</i> .....	<i>11</i>
<i>CHAPITRE II :</i> .....	<i>19</i>
<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i> .....	<i>19</i>
II.1. Produits chimiques utilisés: .....	<i>17</i>
II.2. Généralités sur la méthode de synthèse : .....	<i>17</i>
II.2.1. La méthode de Co-précipitation : .....	<i>17</i>
II.2.1.1. Définition : .....	<i>17</i>
II.2.1.2 Avantages et inconvénients de la méthode Co-précipitation :.....	<i>18</i>
II.2.1.3. Préparation de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ par Co-précipitation :.....	<i>18</i>

II.3. Techniques de caractérisations :	20
II.3.1 Diffraction de rayon X :	20
II.3.2. L'adsorption d'azote BET (Brunauer-Emmett-Teller) :	21
II.3.3. Microscopie électronique à balayage :	21
II.3.4. Spectroscopie de réflexion (UV-Visible) :	22
II.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :	23
II.4 Protocole expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption/photoréduction du Cr(VI) sur des ferrites spinelles :	24
II.4.1. Dosage du chrome Cr(VI) :	25
II.4.1.1. La complexation des ions du Cr(VI) avec le 1, 5 diphenylcarbazide :	25
II.4.1.2. La mesure de l'absorbance du Cr(VI) :	25
II.4.1.3. La courbe d'étalonnage:	25
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>27</b>
<b>CHAPITRE III :</b>	<b>34</b>
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>34</b>
III.1. Caractérisation du matériau :	30
III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X :	30
III.1.2 Etude par adsorption d'azote :	31
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie de réflexion diffuse :	31
III.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :	32
III.1.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :	32
III.2. Tests catalytiques :	33
III.2.1 Effet de la photolyse :	34
III.2.2 Effet de l'agent sacrificiel (acide oxalique) :	34
III.2.3. Optimisation de la quantité du catalyseur :	35
III.2.4. Optimisation de la quantité de Cr (VI) :	36
III.2.5. Test catalytique des effluents réels :	38
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>39</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>41</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: <i>Procédé de fonctionnement de la tannerie et contribution des ateliers à la pollution</i> [3]. ...	3
Figure I. 2: <i>Collagène-chrome réticulé</i> [7]. .....	4
Figure I. 3: <i>Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat</i> [37]. .....	5
Figure I. 4: <i>Schéma du système couplé d'adsorption/photocatalyse</i> [48]. .....	6
Figure I. 5: <i>Mécanisme de la réduction du Cr(VI) en Cr(III)</i> [53]. .....	7
Figure I. 6: <i>Structure spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> [59]. .....	8
Figure II. 1: <i>les étapes d'élaboration CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par Co-précipitation</i> . .....	19
Figure II. 2: <i>Les interférences constructives produisent la condition de Bragg</i> . .....	20
Figure II. 3: <i>Principe d'une microscopie électronique à balayage</i> . .....	22
Figure II. 4: <i>les deux composantes de réflexion : spéculaire (Rs) et diffuse (Rd)</i> .....	22
Figure II. 5: <i>Représentation instrumentale de l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)</i> .....	24
Figure II. 6: <i>Spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de Cr(VI) à 6ppm après dosage au 1,5 DPC</i> .....	25
Figure II. 7: <i>Solutions étalons</i> . .....	26
Figure II. 8: <i>Courbe d'étalonnage du dosage du chrome (VI) par 1,5 diphénylcarbazide</i> . .....	26
Figure III. 1: <i>Diffractionogramme du catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> . .....	30
Figure III. 2: <i>Isothermes d'adsorption-désorption du catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> . .....	31
Figure III. 3: <i>La transition optique indirecte de la bande gap de catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> . .....	32
Figure III. 4: <i>Spectre infrarouge du catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> . .....	32
Figure III. 5: <i>caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB</i> .....	33
Figure III. 6: <i>Effet d'acide oxalique</i> . .....	35
Figure III. 7: <i>Taux de rendement du Cr(VI) avec la variation de la quantité de catalyseur</i> .....	36
Figure III. 8: <i>Taux de participation adsorption/photoréduction avec la variation de la quantité du catalyseur</i> . .....	36
Figure III. 9: <i>Taux de rendement du Cr(VI) avec la variation de la quantité du polluant</i> . .....	38
Figure III. 10: <i>Taux de participation adsorption/photoréduction avec la variation de la quantité</i> .....	38

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: <i>Énergies de bande interdite (eV) pour certaines ferrites couramment utilisées.</i> .....	9
Tableau II. 1: <i>Les produits chimiques utilisés dans la synthèse.</i> .....	17
Tableau III. 1 : <i>Propriétés texturales du matériau <math>\text{CuFe}_2\text{O}_4</math>.</i> .....	31
Tableau III. 2: <i>Effet de la photolyse.</i> .....	34
Tableau III. 3: <i>L'influence de la quantité du catalyseur sur le rendement.</i> .....	35
Tableau III. 4: <i>L'influence de la concentration du Cr (VI) sur le rendement.</i> .....	37



# *Introduction générale*

Les métaux lourds font partie des polluants préoccupants en raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement. Le chrome dans ses différents états d'oxydation est non biodégradable, il est placé en tête de la liste des polluants toxiques par l'U.S. EPA[1], mais malgré sa toxicité, il est indispensable dans plusieurs processus industriels comme la fabrication des peintures, placage de métal et le tannage de cuir...[2, 3]. Les composés trivalents (Cr(III)) est la forme la plus stable, et peu toxique, par contre le chrome (VI) est hautement dangereux, même 500 fois plus toxique, que le Cr(III), encore très soluble aux milieux aqueux (Chromate,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ce qui lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le Cr hexavalent présente divers conséquences sur la santé humaine, il peut s'accumuler dans les tissus vivants par l'ingestion des sels de chrome par voie orale et cause des effets néfastes sur la santé comme les allergies cutanées et le cancer des poumons ect...

Durant les dernières années, plusieurs recherches ont porté sur les techniques de réduction et/ou l'élimination du chrome (VI) présent dans les effluents industriels. De ce contexte, de nombreux chercheurs ont consacré leurs travaux à des études connexes sur la base de différentes méthodes, parmi eux, on peut citer les méthodes physico-chimiques telles que la précipitation chimique [4], l'échange d'ions [5], les procédés membranaires [6], l'adsorption [7] et la photocatalyse [8, 9]. Ces techniques permettent de réduire le Chrome (VI) en chrome trivalent noté Cr (III).

La photocatalyse solaire est l'une des techniques les plus écologique et prometteuse qui utilise la lumière naturelle comme source d'énergie renouvelable pour dégrader les polluants. Elle repose essentiellement sur l'utilisation des photocatalyseurs. Notre objectif dans ce travail est d'étudier la morphologie et les performances catalytiques du matériau  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  de type spinelle, ainsi que l'optimisation des conditions opératoires dans la réduction du Cr (VI) en Cr (III) en milieu aqueux par photocatalyse solaire et par adsorption.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les ferrites de types spinelles, leur utilisation dans la photoréduction du chrome (VI) ainsi que l'état de l'art.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse du matériau par la méthode de Co-précipitation suivi d'un petit rappel sur les différents les différentes techniques de caractérisations.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude structurale, texturale et photocatalytique du matériau considéré ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). En se basant sur les travaux réalisés par Benaissa et al, nous cherchons à optimiser les conditions opératoires permettant d'améliorer l'efficacité de la réduction.

En dernier lieu, nous présentons une synthèse des résultats obtenus pour conclure notre travail. Nous donnons d'éventuelles perspectives liées à la problématique étudiée.

### **REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [1] A.K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza-Tavera, S. Avudainayagam, Chromium toxicity in plants, *Environment international*, 31 (2005) 739-753.
- [2] J.O. Nriagu, E. Nieboer, Production and uses of chromium, *Chromium in the natural and human environments*, 20 (1988) 81-104.
- [3] J.A. Jacobs, S.M. Testa, Overview of chromium (VI) in the environment: background and history, *Chromium (VI) handbook*, (2005) 1-21.
- [4] M. Nur-E-Alam, M.A.S. Mia, F. Ahmad, M.M. Rahman, An overview of chromium removal techniques from tannery effluent, *Applied Water Science*, 10 (2020) 205.
- [5] Y. Xing, X. Chen, D. Wang, Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 1439-1443.
- [6] S. Gunatilake, Methods of removing heavy metals from industrial wastewater, *Methods*, 1 (2015) 14.
- [7] I.M. Trifi, Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2012).
- [8] B.A. Marinho, R.O. Cristovao, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, V.J. Vilar, Solar photocatalytic reduction of Cr (VI) over Fe (III) in the presence of organic sacrificial agents, *Applied Catalysis B: Environmental*, 192 (2016) 208-219.
- [9] B.A. Marinho, R.O. Cristóvão, R. Djellabi, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, V.J. Vilar, Photocatalytic reduction of Cr (VI) over TiO<sub>2</sub>-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 18-30.

***CHAPITRE I :***  
***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

**I.1. Tannerie « ACED » de Rouïba :**

La tannerie « ACED » Algérienne des cuirs et Dérivée est une entreprise spécialisée dans la production de cuir, son siège social est situé à Rouïba, fournit des produits en cuir pour divers secteurs tels que les chaussures, la maroquinerie, la sellerie et l'ameublement. L'entreprise dispose d'un processus de production complet, allant de l'achat des peaux brutes jusqu'à la production de cuir fini.

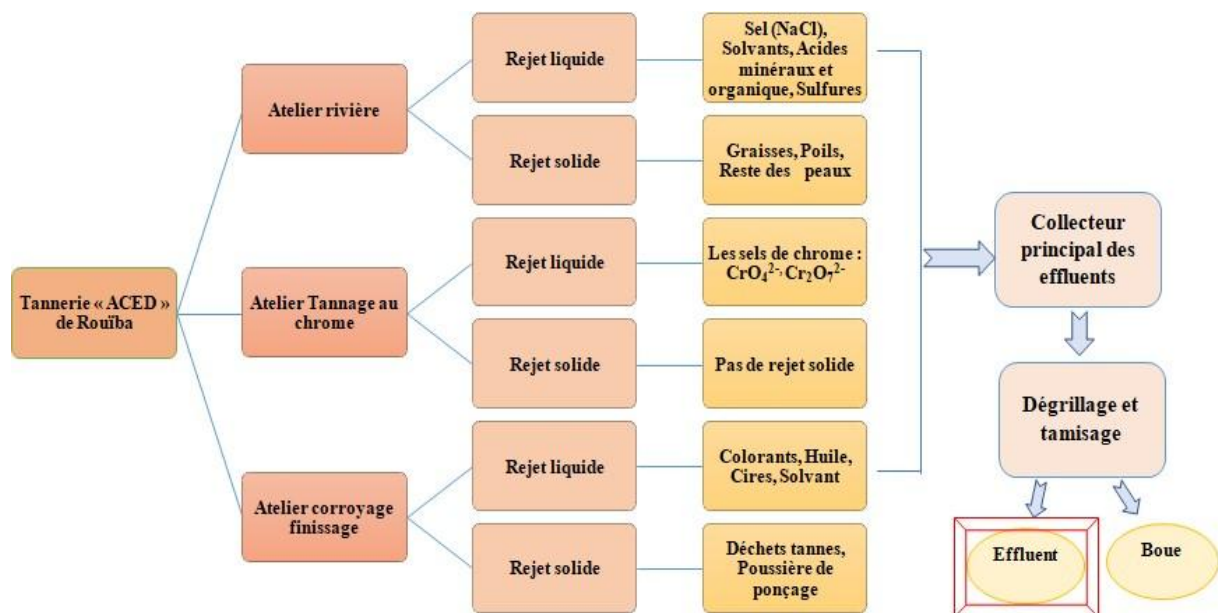
**I.1.1. Procédé de fabrication du cuir :**

Le processus de fabrication du cuir comprend généralement trois étapes principales, qui sont l'atelier de rivière, l'atelier de tannage et de retannage, et l'atelier de corroyage.

**Atelier de rivière :** dans cet atelier, la peau subit des opérations spécifiques telles que l'enchaucenage, délainage, l'épilage-pelange, et l'écharnage qui sont nécessaires pour éliminer les impuretés et la saleté, tout en la rendant plus souple et plus facile à tanner[1].

**Atelier de tannage et de retannage :** cette étape est le cœur du processus de fabrication du cuir qui consiste à traiter la peau brute à l'aide d'agents tannants pour la transformer en cuir. Cependant le retannage consiste à ajouter des produits chimiques pour renforcer le cuir et lui donner ses propriétés physiques et esthétiques [2, 3].

**Atelier de corroyage :** dans cette dernière étape, le cuir est corroyé, c'est-à-dire qu'il est étiré et pressé pour enlever l'excès d'eau et lui donner la texture et l'apparence désirées. Le cuir peut également être teinté à ce stade pour lui donner une couleur particulière [4].



**Figure I. 1:** Procédé de fonctionnement de la tannerie et contribution des ateliers à la pollution [3].

### I.2. Procédé de tannage :

Le tannage est le processus chimique et/ou biologique qui transforme les peaux d'animaux en cuir, rendant ainsi les peaux résistantes, durables et imperméables à l'eau[4]. Le tannage au chrome est le type de tannage le plus utilisé dans l'industrie du cuir[5, 6] en raison de sa rapidité et de son efficacité par rapport aux autres méthodes de tannage comme le tannage végétale traditionnel.

90% des peaux tannées dans le monde utilisent des sels de chrome, ces derniers permettent une réaction de réticulation des fibres de collagène présentes dans la peau animale. Les sels de chrome interagissent par une liaison chimique avec les groupes carboxyliques du collagène pour former des complexes de coordination stables. Cette réaction crée des ponts chimiques entre les chaînes de collagène, ce qui confère au cuir ses propriétés de résistance, de durabilité et de stabilité[7].

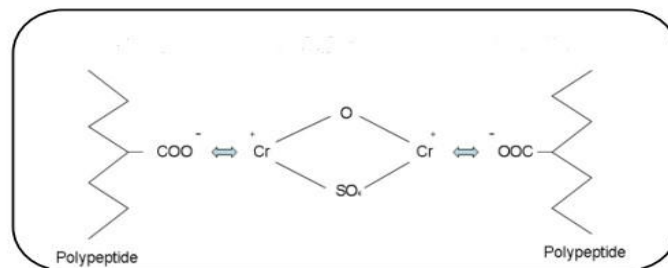


Figure I. 2: Collagène-chrome réticulé [7].

### I.3. Impact nocif du chrome sur la santé et l'environnement:

Le chrome peut exister sous plusieurs états d'oxydation. Ces derniers varient entre -2 et +6, mais seuls les états trivalents Cr(III) représenté par le composé  $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$  et hexavalents Cr(VI) à partir de  $[\text{HCrO}_4^- ; \text{CrO}_4^{2-}]$  sont les plus stables et abondants dans l'environnement en quantités significatives[8, 9]. Le Cr (III) est un oligo-élément essentiel chez l'homme et est impliqué dans de nombreux processus physiologiques importants, notamment le métabolisme des glucides et des lipides[10], la régulation de la glycémie[11], la synthèse des protéines[12, 13] et l'amélioration de l'activité insulinaire[14]. En revanche, le chrome hexavalent est considéré comme l'un des polluants les plus toxiques, même 500 fois que Cr(III) [15]. Par ailleurs le chrome Cr(VI) en plus de sa toxicité, est également très soluble dans l'eau, ce qui lui confère une grande mobilité dans l'écosystème. Il peut causer une variété de problèmes de santé, notamment des problèmes respiratoires, des ulcères de la peau, des lésions cutanées et même le cancer[16, 17]. Cependant, l'utilisation intensive du Cr (VI) dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents contenant des concentrations élevées de chrome déversées dans la nature. Ces derniers, s'accumulent également dans les sols et les sédiments, ce qui peut avoir des effets néfastes sur la vie végétale et animale[18].

A cet effet, l'agence de protection de l'environnement des États-Unis a établi une norme de qualité de l'eau potable pour le chrome de 0,1 mg/L[19-21], visant à protéger les consommateurs. En outre, la norme nationale algérienne a limité la concentration du Cr (VI) dans l'eau potable à 0.05 mg/L[22, 23].

#### I.4. Traitement des effluents liquide :

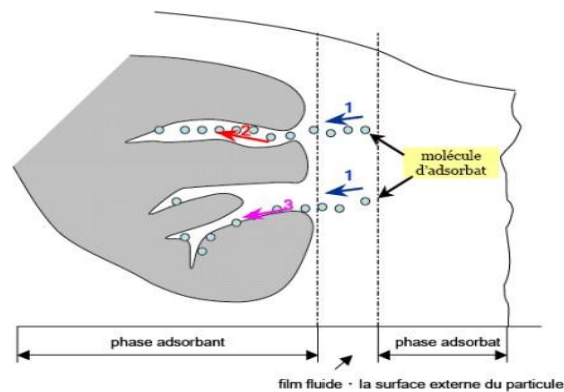
Les effluents liquides de tannerie peuvent causer une pollution importante de l'environnement. Les eaux usées de tannerie contiennent souvent des composés organiques, des sels inorganiques, des métaux lourds, des solvants, des colorants et des produits chimiques utilisés dans le processus de tannage. Concernant la tannerie de Rouïba, il est rapporté que cette tannerie consomme entre 275 et 300 kg de chrome par 3000 peaux traitées[24], ainsi que les quantités des rejets liquides générées estimés à 170.840 m<sup>3</sup>/années pour un traitement de 2000 peaux/jour en 2006 [2, 3]. L'utilisation de sels de chrome peut créer des déchets toxiques s'ils ne sont pas traités correctement [25].

Le traitement des effluents liquides est crucial pour minimiser l'impact environnemental des tanneries. Il existe plusieurs technologies pour l'élimination des polluants toxiques des effluents industriels parmi eux nous citons : la précipitation chimique[26], l'échange d'ions[27], les procédés membranaires[28], l'adsorption et la photocatalyse [29, 30].

#### I.4.1. L'adsorption et la photocatalyse solaire :

##### I.4.1.1. L'adsorption :

L'adsorption est une méthode largement utilisée dans le traitement des effluents notamment pour éliminer les polluants organiques tels que les pesticides, les solvants et les colorants [31], qui consistent à retenir les contaminants présents dans l'eau sur une surface solide. Les matériaux adsorbants sont souvent des matériaux poreux tels que le charbon actif [12], la zéolithe [32], l'argile ou la résine échangeuse d'ions [33, 34]. Les avantages de cette méthode sont nombreux : elle est simple à mettre en œuvre [35] et économique [36].



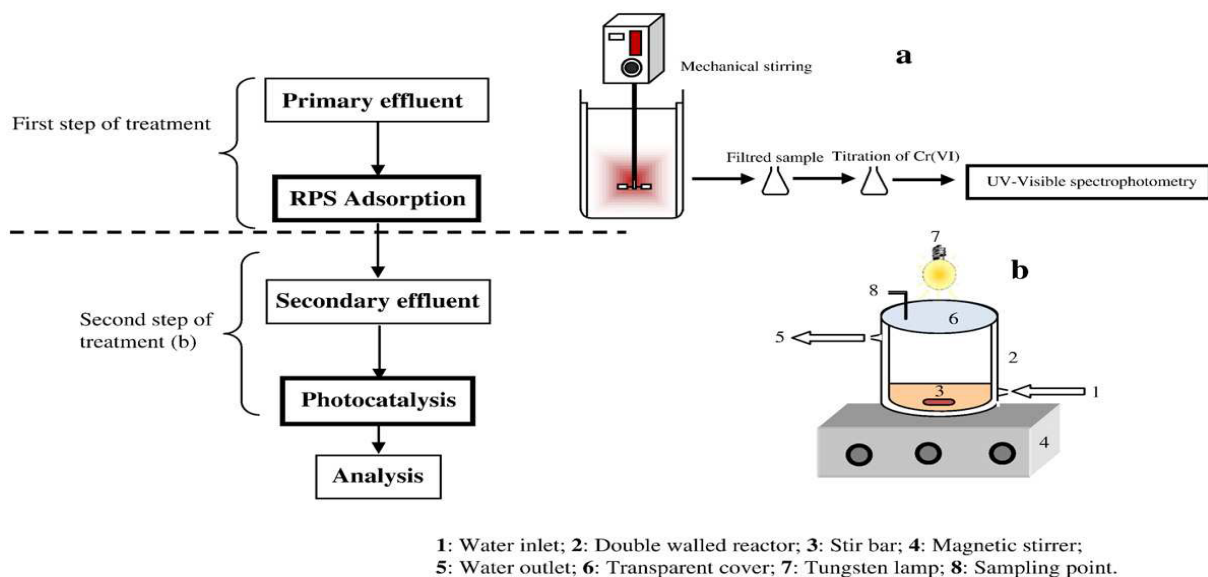
**Figure I. 3:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat [37].

##### I.4.1.2. La photocatalyse solaire :

la photocatalyse solaire est une technologie prometteuse pour la dépollution de l'eau et s'inscrit dans une perspective de développement durable[37]. Cette méthode repose sur l'utilisation des matériaux semi-conducteurs[38]. Sous l'effet de la lumière solaire, elle génère des paires d'électrons et de trous qui réagissent avec l'eau pour produire des espèces oxydantes (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les polluants sans produire de déchets dangereux pour l'environnement. Elle présente plusieurs avantages, nous citons [39, 40] :

- Durabilité et économie d'énergie : repose sur des ressources d'énergie renouvelables « lumière solaire », une technique écologique et économique en même temps.
- Réduction des risques pour la santé : éliminer les polluants et des effluents qui peuvent causer des problèmes de santé, tels que les particules fines, les oxydes d'azote et les composés organiques volatils[41] et les métaux lourds [42].
- Applicable à l'échelle industriel: utilisée dans de nombreuses applications industrielles, telles que la purification de l'eau[43], la production d'énergie[44]et la décontamination de l'air [37, 45].

L'association de l'adsorption et de la photocatalyse comme le montre la (**figure I.4**),est une stratégie efficace pour l'élimination des polluants[46], elle permet de combiner les avantages des deux et par conséquent l'augmentation de l'efficacité globale du traitement. L'adsorption peut être utilisée pour piéger les polluants à la surface de l'adsorbant, ensuite le traitement par photocatalyse[47].



**Figure I. 4:** Schéma du système couplé d'adsorption/photocatalyse [48].

#### I.4.2. La photoréduction du Cr(VI) en Cr(III) :

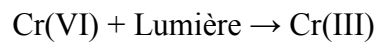
La réduction photocatalytique catalysée par les semi-conducteurs a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années [48] en raison de leur faible coût et bonne efficacité [49]. Cette technique contrairement à d'autres est plus écologique et ne libère pas d'éléments toxiques dans l'environnement[37].

Le mécanisme de la photoréduction dépend de nombreux facteurs, tels que la longueur d'onde de la lumière, l'intensité de la lumière, le pH de la solution, la concentration de Cr(VI) et la



présence d'autres composés dans la solution. Le processus de réduction du Cr(VI) en Cr(III) implique la création de paires électrons-trous à la surface du semi-conducteur sous l'effet de l'irradiation lumineuse, les électrons peuvent ensuite interagir avec le Cr(VI) adsorbé à la surface du semi-conducteur pour produire des ions Cr(III) réduits[50]. Tandis que les trous d'électrons peuvent réagir avec des molécules d'eau pour produire des radicaux hydroxyles et ceci en absence d'agent sacrificiel.

Il est à noter que la photocatalyse et la photolyse interviennent souvent conjointement, la photolyse est la rupture des liaisons chimiques par absorption de photons. Dans le cas de réduction du Cr(VI), lorsqu'il est exposé à la lumière, il peut subir une photoréduction (en absence de catalyseur), ce qui signifie que les ions Cr(VI) absorbent des photons et sont réduits pour former des ions Cr(III). La réaction de photoréduction peut être représentée chimiquement de la manière suivante :



L'acide oxalique ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) est souvent utilisé comme agent réducteur dans ce processus qui peut augmenter l'efficacité de réduction en fournissant des électrons supplémentaires pour réduire les ions de Cr(VI) (voir mécanisme ci-dessous). Les groupes fonctionnels carboxylates présents dans l'acide oxalique peuvent également se lier aux ions de Cr(III) réduits pour les stabiliser et prévenir leur oxydation ultérieure [51]. Les réactions qui se produisent à l'interface sont les suivantes :

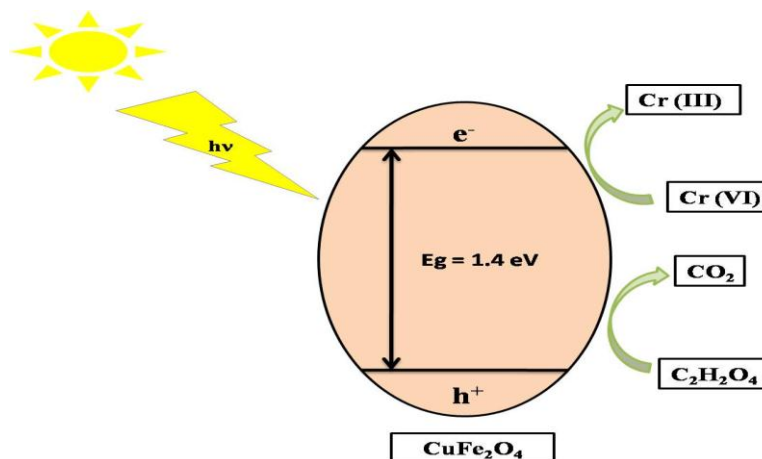
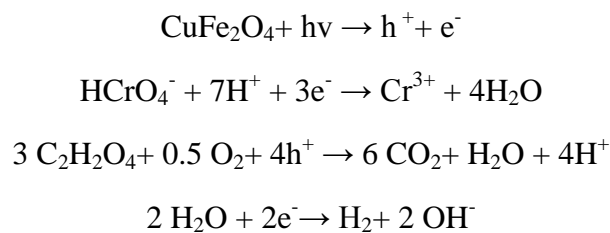


Figure I. 5: Mécanisme de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) [53].

### I.4.2.1 Matériau performant en photo réduction du Cr(VI) en Cr(III) :

Les ferrites sont des oxydes métallique qui ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années, en raison de leurs propriétés magnétiques et de leurs applications potentielles dans divers domaines tels que la médecine, l'électronique, la catalyse. Dans les sections suivantes, nous allons donner une définition détaillée des ferrites de type spinelle. Ces derniers, font l'objet de notre étude.

### I.4.2.2 Généralité sur la structure spinelle :

La structure spinelle «  $AB_2O_4$  » a été découverte en 1915, par William Henry Bragg et Yoshio Nishikawa[52, 53]. A et B sont des cations métalliques occupant respectivement des sites tétraédriques et octaédriques, alors que les anions oxygène  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées. Depuis la détermination de cette structure, de nombreux auteurs ont contribué à la décrire de façon plus détaillée[17, 54]. La maille unitaire de la structure spinelle est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Cependant, pour décrire plus facilement cette structure nous utilisons généralement la maille multiple cubique la plus petite qui contient 32 atomes d'oxygène, 64 sites A et 32 sites B. Seulement 8 sites A et 16 sites B qui sont occupés respectivement par des cations métalliques bivalents et trivalents [55, 56].

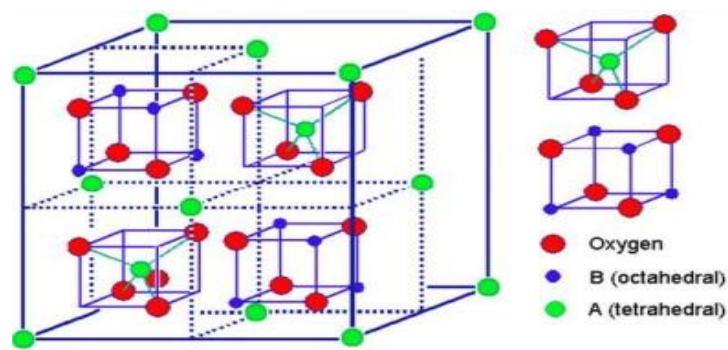


Figure I. 6: Structure spinelle  $AB_2O_4$  [59].

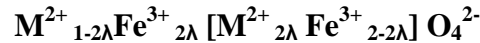
#### a) Ferrites spinelle :

Les ferrites spinelles sont des matériaux céramiques, dont la formule générale est :  $MFe_2O_4$ , où M représente un cation métallique divalent ( $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ) [57], occupant les sites tétraédriques et les ions  $Fe^{3+}$  occupent les sites octaédriques. Ils sont connus pour leurs propriétés magnétiques et leur grande résistance à la corrosion, ce qui les rend utiles dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine médical (l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et l'administration de médicaments)[58, 59], ainsi que pour la dégradation des colorants [60] et le traitement des déchets contenant des métaux lourds [61].

#### b) Type des ferrites spinelle :

La distribution cationique, c'est-à-dire la distribution des cations entre sites tétraédriques ou octaédriques, est une propriété très importante. Ces arrangements de cations peuvent être décrits en termes appelés degré d'inversion  $\lambda$ . Dans le cas des spinelles, ce

dernier correspond au pourcentage d'ions divalents placés en positions octaédriques [62]. La formule moléculaire de cet oxyde s'écrit comme suit :



Les spinelles peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur paramètre d'inversion : les spinelles normaux, les spinelles inversés et les spinelles complexes [63, 64].

- **Spinnelle normal** : ( $\lambda = 0$ ) les cations divalents  $M^{2+}$  occupent des sites tétraédriques (A) tandis que les cations trivalents  $Fe^{3+}$  sont sur des sites octaédriques (B). La formule structurale de ces ferrites est :  $[M^{2+}]_{(A)} [Fe_2^{3+}]_{(B)} O_4^{2-}$ .

Ex :  $ZnFe_2O_4$ [65],  $CdFe_2O_4$ [66].

- **Spinnelle inverse** : ( $\lambda = 1$ ) les cations divalents ( $M^{2+}$ ) occupent les sites octaédriques (B), tandis qu'une moitié des cations trivalents ( $Fe^{3+}$ ) sont placés dans des sites tétraédriques (A) et l'autre moitié dans des sites octaédriques (B). La formule structurale de ces ferrites est :  $[Fe^{3+}]_{(A)} [M^{2+}Fe^{3+}]_{(B)} O_4^{2-}$ .

Ex :  $CoFe_2O_4$ [67],  $CuFe_2O_4$ [68],  $MgFe_2O_4$ [69],  $NiFe_2O_4$ [70].

- **Spinnelle complexe (mixte)**: ( $0 < \lambda < 1$ ) les cations divalents  $M^{2+}$  et les cations trivalents  $Fe^{3+}$  sont répartis à la fois sur le site tétraédrique (A) et sur le site octaédrique (B). La formule structurale de ces ferrites est :  $[M^{2+}_{1-\lambda} Fe^{3+}_{\lambda}]_{(A)} [M^{2+}_{\lambda} Fe^{3+}_{2-\lambda}]_{(B)} O_4^{2-}$ . Ex :  $MnFe_2O_4$ [66].

#### 1.4.2.3 Les ferrites spinelles en photocatalyse :

Les ferrites spinelle sont bien connues comme d'excellents photocatalyseurs en raison de leur bande interdite relativement étroite ( $\approx 2,0$  eV), leur capacité à générer des paires électrons-trous lorsqu'ils sont exposés à la lumière[57]. En outre, ils présentent une grande surface spécifique [63], une forte résistance au milieu acide ce qui permet leur utilisation dans des conditions difficiles. Et la stabilité chimique en fait des photocatalyseurs efficaces pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau [17].

**Tableau I. 1:** Énergies de bande interdite (eV) pour certaines ferrites couramment utilisées.

Ferrites	Bande gap (eV)	Références
$CaFe_2O_4$	1.90	[71]
$MgFe_2O_4$	2.18	[72]
$ZnFe_2O_4$	1.92	[73]
$NiFe_2O_4$	2.19	[74]
$CuFe_2O_4$	1.32	[75]

Le spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a été largement étudié en tant que matériau magnétique, anodique[76] et catalyseur[77]. Il a une stabilité thermique et conductivité électrique élevées (semi-conducteur)[78]. A notre connaissance, le  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  n'a jamais été testé en tant que catalyseur dans la réduction du Cr(VI) en Cr(III), d'où l'originalité de notre travail.

#### 1.4.2.4 Etat de l'art :

Plusieurs études ont été menées pour évaluer l'efficacité des ferrites de types spinelles pour la réduction du Cr(VI) en Cr(III).

L'étude de **Kebir et al**[79], portait sur l'utilisation de ferrites bismuth  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  en tant que catalyseur pour la réduction photocatalytique du Cr(VI) en solution aqueuse sous irradiation UV (32W), visible (lampe de tungstène 200W) et solaire, les réactions ont été réalisées à une température de 25°C, sous pression atmosphérique et un pH=2. Ces conditions ont été choisies pour garantir une comparaison adéquate des résultats et une bonne stabilité des réactifs. Les chercheurs ont essayé d'optimiser le rapport entre la concentration du Cr(VI) et la quantité du catalyseur en variant la masse de catalyseur de 0,25 à 1,5 g/L et la concentration du Cr(VI) de 25 ppm à 125 ppm. Les résultats ont montré que l'activité photocatalytique était plus élevée lorsque la masse de catalyseur était supérieure ou égale à 0,75 g/L. Cela était dû à la forte présence de photons absorbés sur le catalyseur, ce qui a conduit à une amélioration de la séparation des paires ( $e^-/h^+$ ). En revanche, l'efficacité de la photoréduction a diminué de 98 à 5% avec l'augmentation de la concentration du Cr(VI) de 25 ppm à 125 ppm, respectivement. Cette observation a été attribuée au nombre limité de paires ( $e^-/h^+$ ) disponibles pour la réduction du Cr(VI) à mesure que la concentration en Cr(VI) augmentait. Nous constatons qu'à partir 0.75 g/L du catalyseur la réaction est plus efficace.

D'autre part, une recherche réalisée par **H. Kenfoud et al**[42], portait sur l'utilisation de ferrite spinelle  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  en tant que catalyseur pour la photo réduction du Cr(VI) en Cr(III), sous irradiation solaire et visible (lampe de tungstène 200W), les réactions ont été réalisées à une température de 25°C et un pH= 3 pendant 4 heures. L'objectif de cette étude était de déterminer l'efficacité de la réduction de chrome sous les deux types d'irradiation avec une concentration de 30 ppm de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , et la présence de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  comme agent sacrificiel et une masse de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  de 600 ppm. Les résultats ont montré que sous irradiation de la lampe de tungstène, il y avait une réduction de 84% du Cr(VI) en Cr(III) après 4 heures. En revanche, sous irradiation solaire, la réduction était complète (100%) et rapide (moins de 30 minutes). Les chercheurs ont conclu que les ferrites spinelles  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  présentaient une bonne efficacité de réduction du Cr(VI) en Cr(III) sous irradiation solaire.

Des testes préliminaires menés par **Krim**[80], porte sur l'utilisation du ferrite spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en tant que catalyseur pour la photoréduction du Cr(VI) en Cr(III). Pour cela, une solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a été préparée avec une concentration de 6 ppm en ions de Cr, et la réaction a été réalisée à une température ambiante, pression normale, irradiation solaire, masse de catalyseur de 100 mg introduites dans 100 ml de solution du Cr, avec l'absence d'un agent sacrificiel. Le temps de réaction est estimé à 4 heures. Les résultats ont montré que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  était très efficace en tant que catalyseur pour la photo-réduction du Cr(VI) en Cr(III), avec un pourcentage de réduction de 98 %.

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [1] F. Djeddi, L. Meftah, Substitution de collagène-étude paramétriques, Thèses de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2017).
- [2] N.D. Rodrigues, Réduction de la quantité du chrome dans le processus de Tannage, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara Boumerdes, (2017).
- [3] A. Benhadji, Élimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique, (2007).
- [4] S. Tamersit, Eaux résiduelles de tanneries (épilages/pelannage): étude approfondie et application des technologies propres (recyclages et valorisation), Thèses de doctorat Université Batna 1, (2018).
- [5] K. Sai Bhavya, A. Selvarani, A. V Samrot, M. Javad, P. Thevarkattil, A. VVSS, Leather processing, its effects on environment and alternatives of chrome tanning, International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET), 10 (2019).
- [6] V.J. Sundar, J.R. Rao, C. Muralidharan, Cleaner chrome tanning-emerging options, Journal of cleaner production, 10 (2002) 69-74.
- [7] M. Roig, V. Segarra, M. Bertazzo, M. Martinez, J. Ferrer, C. Raspi, Chrome-free leather, tanned with oxazolidine, Journal of ageic, 63 (2012) N4.
- [8] S. Avudainayagam, M. Megharaj, G. Owens, R.S. Kookana, D. Chittleborough, R. Naidu, Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites, Springer, (2003).
- [9] N.A. Qambrani, J.-H. Hwang, S.-E. Oh, Comparison of chromium (III) and (VI) toxicities in water using sulfur-oxidizing bacterial bioassays, Chemosphere, 160 (2016) 342-348.
- [10] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, Environmental pollution, 107 (2000) 263-283.
- [11] R.A. Anderson, Essentiality of chromium in humans, Science of the Total Environment, 86 (1989) 75-81.
- [12] I. Chaabna, C. Boukhalfa-Djebbar, Etude de l'élimination des ions Cr (VI) par des procédés physico-chimiques application aux eaux de chromage, Thèses de doctorat, Université Des Frères Mentouri Contantine1, (2017).
- [13] B. KENZA, Elimination du chrome hexavalente d'une solution synthétique en mode discontinue avec électrodes en acier ordinaire et inoxydable par couplage électroflottation, Mémoire de Master, Université Saad Dahlab blida 1, (2011).
- [14] A. Cotte, A. Duret, Le chrome trivalent: intérêts et limites des suppléments, *Thèses de doctorat*, Université Joseph Fourier, (2010).
- [15] Z. Kowalski, Treatment of chromic tannery wastes, Journal of Hazardous Materials, 37 (1994) 137-141.

- [16] M. Costa, Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans, *Critical reviews in toxicology*, 27 (1997) 431-442.
- [17] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review, *Separation and Purification Technology*, 188 (2017) 399-422.
- [18] I.M. Trifi, Étude de l'élimination du Cr (VI) par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2012).
- [19] P.A. Terry, Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite, *Chemosphere*, 57 (2004) 541-546.
- [20] J.L. Parks, M. Edwards, Precipitative removal of As, Ba, B, Cr, Sr, and V using sodium carbonate, *Journal of Environmental Engineering*, 132 (2006) 489-496.
- [21] U. EPA, Toxicological review of hexavalent chromium, Washington, DC, (1998).
- [22] A. Hazzab, Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie, *Comptes Rendus Geoscience*, 343 (2011) 20-31.
- [23] A. Du Peuple, *Journal Officiel De La République Algérienne*, (2011).
- [24] T.A. Mourad, Traitement des effluents de la tannerie de Rouïba : Spécificité phénomènes inter faciaux et modélisation du procédé d'épuration sur membranes, Thèse de doctorat, Université Houari Boumediene, (2007).
- [25] A.A. Belay, Impacts of chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options, *Journal of Environmental Protection*, 1 (2010) 53.
- [26] M. Nur-E-Alam, M.A.S. Mia, F. Ahmad, M.M. Rahman, An overview of chromium removal techniques from tannery effluent, *Applied Water Science*, 10 (2020) 205.
- [27] Y. Xing, X. Chen, D. Wang, Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 1439-1443.
- [28] S. Gunatilake, Methods of removing heavy metals from industrial wastewater, *Methods*, 1 (2015) 14.
- [29] F. Bouras, L. Touati, Étude de l'élimination du chrome hexavalent par adsorption sur certains matériaux d'origine naturelle, Thèse de doctorat, Université Akli Mouhand Oulhadj-Bouira, (2019).
- [30] K. Sathya, K. Nagarajan, G. Carlin Geor Malar, S. Rajalakshmi, P. Raja Lakshmi, A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources, *Applied Water Science*, 12 (2022) 70.



- [31] K.E. Ukhurebor, U.O. Aigbe, R.B. Onyancha, W. Nwankwo, O.A. Osibote, H.K. Paumo, O.M. Ama, C.O. Adetunji, I.U. Siloko, Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: a review, *Journal of Environmental Management*, 280 (2021) 111809.
- [32] R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P. Diaz-Flores, R. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 (2008) 35-41.
- [33] S. Bajpai, A. Dey, M. Jha, S. Gupta, A. Gupta, Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous solution using divinylbenzene copolymer resin, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9 (2012) 683-690.
- [34] J. Yang, M. Yu, T. Qiu, Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) on KIP210 resin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 480-486.
- [35] N.A. Bounab, C. Boukhalfa-Djebbar, L. Duclaux, Synthèse et caractérisation de matériaux composites de fer Application à l'élimination des ions Cr (VI), Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine 1, (2021).
- [36] N. Singh, K. Rachna, Copper ferrite-Polyaniline nanocomposite and its application for Cr (VI) ion removal from aqueous solution, *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 14 (2020) 100301.
- [37] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *Actualité chimique*, 308 (2007) 79.
- [38] G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, (2009).
- [39] K. Ikkour, A. Hebbache, S. Haddour, Utilisation de photocatalyseurs de type pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  pour la dégradation photocatalytique des résidus pharmaceutiques. Application pour la dégradation de l'ibuprofène, Thèse de doctorat, Université A/Mira Bejaia, (2020).
- [40] M. Kebir, Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux, Thèse de doctorat, Université Des Sciences Et De la Technologie Houari Boumediène, (2015).
- [41] G. Vincent, Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique: application aux COVs, Thèse de doctorat, INPL–Nancy, France, (2008).
- [42] H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr (VI) onto the spinel  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Optik*, 223 (2020) 165610.
- [43] S. Bouafia, H. Ait-amar, Le Traitement Des Eaux Par Photocatalyse Solaire, *Revue LJEE*, (2014), pp.19-29.

- [44] X. Chen, J. Zhao, G. Li, D. Zhang, H. Li, Recent advances in photocatalytic renewable energy production, *Energy Mater*, 2 (2022).
- [45] M.J. Ledoux, Chapitre 2: La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur, *La chimie et l'habitat*, EDP Sciences, 2020, pp. 55-64.
- [46] T.O. Ajiboye, O.A. Oyewo, D.C. Onwudiwe, Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials, *FlatChem*, 29 (2021) 100277.
- [47] K. Ganibardi, Traitement d'un colorant de l'industrie textile par couplage de procédés d'adsorption et de photocatalyse, *Mémoire de Master*, Université de Blida 1, (2018).
- [48] G. Yuan, F. Li, K. Li, J. Liu, J. Li, S. Zhang, Q. Jia, H. Zhang, Research progress on photocatalytic reduction of Cr (VI) in polluted water, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 94 (2021) 1142-1155.
- [49] B.A. Marinho, R.O. Cristóvão, R. Djellabi, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, V.J. Vilar, Photocatalytic reduction of Cr (VI) over TiO<sub>2</sub>-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 18-30.
- [50] B.A. Marinho, R. Djellabi, R.O. Cristóvão, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, V.J. Vilar, Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light, *Chemical Engineering Journal*, 318 (2017) 76-88.
- [51] H. Peng, J. Guo, Reduction behavior of chromium (VI) with oxalic acid in aqueous solution, *Scientific Reports*, 10 (2020) 1-8.
- [52] W.H. Bragg, The structure of the spinel group of crystals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 30 (1915) 305-315.
- [53] S. Nishikawa, Structure of some crystals of spinel group, *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, 8 (1915) 199-209.
- [54] L. Verger, Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine, *Thèse de doctorat*, Université Paris 6, (2015).
- [55] W. Tibermacine, Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Thèse de doctorat*, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [56] L. Schreyeck, A. Wlosik, H. Fuzellier, Influence of the synthesis route on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel properties, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 483-486.
- [57] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.-Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review, *Separation and Purification Technology*, 87 (2012) 1-14.
- [58] Z. Li, X. Lai, H. Wang, D. Mao, C. Xing, D. Wang, General synthesis of homogeneous hollow core-shell ferrite microspheres, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 2792-2797.



- [59] D. Guin, B. Baruwati, S.V. Manorama, A simple chemical synthesis of nanocrystalline  $AFe_2O_4$  (A= Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 (2005) 26-31.
- [60] T.P. Oliveira, S.F. Rodrigues, G.N. Marques, R.C. Viana Costa, C.G. Garçone Lopes, C. Aranas Jr, A. Rojas, J.H. Gomes Rangel, M.M. Oliveira, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Investigation of  $CuFe_2O_4$  for the Degradation of Dyes under Visible Light, *Catalysts*, 12 (2022) 623.
- [61] J.-C. Lou, C.-K. Chang, Completely treating heavy metal laboratory waste liquid by an improved ferrite process, *Separation and Purification Technology*, 57 (2007) 513-518.
- [62] S. Bouledjoudja, F.E. Meriche, Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $ZnAl_2O_4$  préparé par voie Sol-gel, *Mémoire de Master, Université de Jijel*, (2022).
- [63] A. Soufi, H. Hajjaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka, Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants . A review, *Applied Surface Science Advances*, 6 (2021) 100145.
- [64] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, *Chemical reviews*, 117 (2017) 10121-10211.
- [65] D.S. Mathew, R.-S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal*, 129 (2007) 51-65.
- [66] F.G. da Silva, J. Depeyrot, A. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis, Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19 (2019) 4888-4902.
- [67] Y. Hou, Y. Zhao, Z. Liu, H. Yu, X. Zhong, W. Qiu, D. Zeng, L. Wen, Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel  $CoFe_2O_4$ : a first-principles study, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 445003.
- [68] S. Anandan, T. Selvamani, G.G. Prasad, A. Asiri, J. Wu, Magnetic and catalytic properties of inverse spinel  $CuFe_2O_4$  nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 432 (2017) 437-443.
- [69] I. Khishigdemberel, E. Uyanga, H. Hirazawa, D. Sangaa, Influence of Cu dope on the structural behavior of  $MgFe_2O_4$  at various temperatures, *Physica B: Condensed Matter*, 544 (2018) 73-78.
- [70] A. Goldman, *Modern ferrite technology*, Springer Science & Business Media, (2006).
- [71] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, T. Ishihara, Preparation of p-type  $CaFe_2O_4$  photocathodes for producing hydrogen from water, *Journal of the american chemical society*, 132 (2010) 17343-17345.

- [72] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, P.H. Borse, Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite,  $MFe_2O_4$  (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation, *Solid State Communications*, 151 (2011) 470-473.
- [73] S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system  $ZnFe_2O_4/SrTiO_3$ , *Applied Energy*, 87 (2010) 2230-2236.
- [74] S. Xu, W. Shanguan, J. Yuan, M. Chen, J. Shi, Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped  $TiO_2$  supported on nickel ferrite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 177-184.
- [75] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, Characterization of new heterosystem  $CuFeO_2/SnO_2$  application to visible-light induced hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4274-4282.
- [76] M. Bomio, P. Lavela, J. Tirado, Electrochemical evaluation of  $CuFe_2O_4$  samples obtained by Sol-Gel methods used as anodes in lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12 (2008) 729-737.
- [77] Z. Sun, L. Liu, D. zeng Jia, W. Pan, Simple synthesis of  $CuFe_2O_4$  nanoparticles as gas-sensing materials, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125 (2007) 144-148.
- [78] A. El-Fiad, Préparation et caractérisation des catalyseurs de type spinelle à base de fer"  $CuFe_2O_4$ " et leur réactivité dans la combustion de l'éthanol, (2012).
- [79] M. Kebir, A. Boudjemaa, Y. Azoudj, M. Sehailia, K. Bachari, Chromium (VI) photoreduction under visible and sunlight irradiation over bismuth-ferrites  $Bi_2Fe_4O_9$  photocatalyst, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (2018) 2292-2298.
- [80] A.KRIM, Etude Comparative des propriétés structurales, texturales et photocatalytiques entre les nanomatériaux dopés de type oxydes mésoporeux, pérovskites et spinelles, Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, (2021).

***CHAPITRE II :***

***PARTIE EXPERIMENTALE***

**II.1. Produits chimiques utilisés:**

**Tableau II. 1:** *Les produits chimiques utilisés dans la synthèse.*

Réactifs	Formule générale	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	<b>SIGMA-ALDRICH</b> Pureté de 98%
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60	<b>SIGMA-ALORICH</b> Pureté de 99%
DPC (1,5 diphénylcarbazine)	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	242.28	<b>SIGMA-ALDRICH</b> Pureté de 98%
Le dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.18	<b>SIGMA-ALDRICH</b> Pureté 99.5%
Hydroxyde de Sodium	$\text{NaOH}$	40.00	<b>SIGMA-ALDRICH</b> Pureté de (99%)
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98.08	<b>SIGMA-ALDRICH</b> Pureté de (98-100%)
Acide Oxalique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	90.03	<b>CHEMINOVA</b> Pureté de (97%)
Eau distillée	$\text{H}_2\text{O}$	18	/

**II.2. Généralités sur la méthode de synthèse :**

**II.2.1. La méthode de Co-précipitation :**

**II.2.1.1. Définition :**

La Co-précipitation est une méthode de chimie douce [1], largement utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes qui consiste à favoriser la précipitation simultanée de deux ou plusieurs composés métalliques qui sont généralement insolubles ou peu solubles dans l'eau, à partir de solutions aqueuses contenant leurs précurseurs.

Elle est réalisée en ajustant le pH de la solution des précurseurs métalliques à une valeur appropriée, puis en ajoutant un agent précipitant pour provoquer la précipitation des composés métalliques [2].

Pour maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules obtenues par Co-précipitation, il est nécessaire de contrôler les vitesses des différentes étapes cinétiques qui interviennent dans cette méthode de synthèse qui sont les suivantes [3, 4] :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation.
- Le vieillissement des particules.

La régulation de la cinétique de ces étapes réalisée en contrôlant les paramètres tels que le pH, la concentration et la température. Ces facteurs influencent la vitesse de formation et la stabilité des précipités formés lors du processus de Co-précipitation [5, 6].

#### ***II.2.1.2 Avantages et inconvénients de la méthode Co-précipitation :***

La Co-précipitation présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes de synthèse, telles que [7, 8] :

- ✓ Meilleure homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation.
- ✓ Haute pureté du produit.
- ✓ Il est possible de contrôler la morphologie des produits.
- ✓ On obtient une surface spécifique de produits importante.
- ✓ Absence d'utilisation de solvant organique.
- ✓ Processus peu coûteux.
- ✓ La Co-précipitation ne nécessite pas de traitement thermique élevé.

Cependant, elle peut présenter certaines limitations, notamment [4, 9]:

- × Utilisation d'un milieu basique concentré.
- × Difficulté de contrôler la stœchiométrie
- × La vitesse de réaction à l'état solide est faible.

#### ***II.2.1.3. Préparation de $CuFe_2O_4$ par Co-précipitation :***

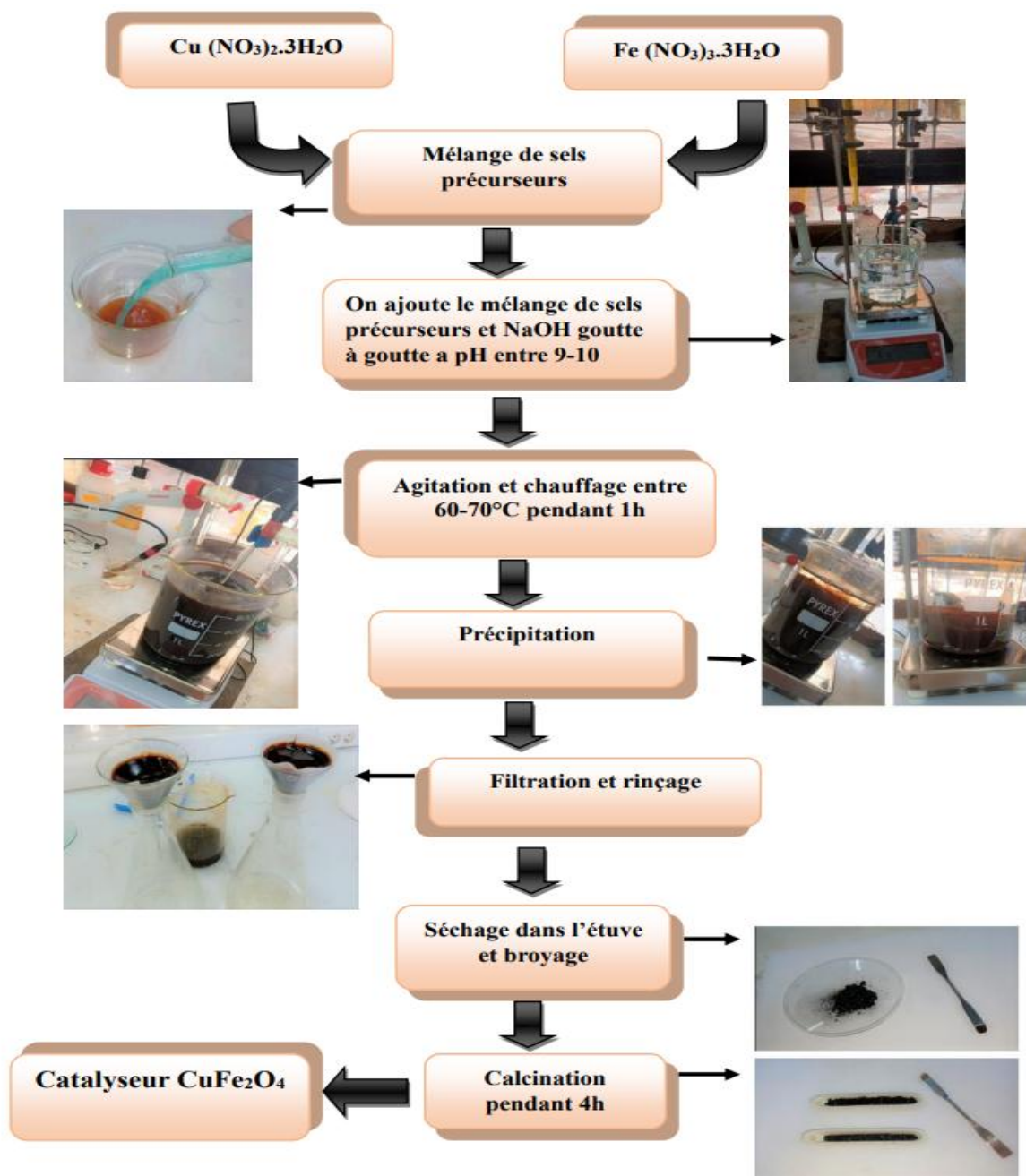
- **Protocole expérimentale :**

Les précurseurs  $[Cu(NO_3)_2, 3H_2O]$  et  $[Fe(NO_3)_3, 9H_2O]$  sont dissous dans de l'eau distillée. La solution obtenue est chauffée à 65°C sous agitation.

La Co-précipitation se fait à cette température, à l'aide d'une solution NaOH (4M) jusqu'à un pH = 9.5. Le mélange obtenu est laissé sous agitation jusqu'à température ambiante puis filtré ensuite lavé avec de l'eau distillée jusqu'à un pH =7. Le solide obtenu est séché à l'étuve pendant une nuit à 100°C, puis calciné à 600 pendant 4 heures (5°C/min).

- ✓ Pour la préparation de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , le rapport molaire Fe/Cu = 2 a été fixé.
- ✓ pH = 9,5, qui est la valeur de pH à laquelle deux hydroxydes métalliques de Cu et Fe : ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) sont précipités en même temps.

Le protocole détaillé est représenté dans le schéma ci-dessous (**figure II-1**).



**Figure II. 1:** les étapes d'élaboration  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  par Co-précipitation.

**II.3. Techniques de caractérisations :**

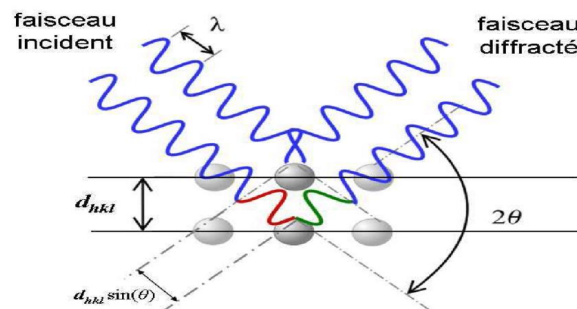
**II.3.1 Diffraction de rayon X :**

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive très couramment utilisée pour identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau[10].

Le principe de cette technique basée a la loi de Bragg, et elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique sur un échantillon cristallin, ce qui provoque la diffraction des rayons par les plans cristallins de l'échantillon en plusieurs angles (**figure II.2**). Les rayons X diffractés sont ensuite enregistrés sur un détecteur, généralement sous forme d'un diffractogramme qui détermine la distance inter-réticulaire et les angles entre les atomes dans la structure cristalline.

La loi de Bragg [11]:  $2 d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$

- d** : la distance inter-réticulaire en (Å°).
- θ** : l'angle de diffraction en (°).
- n** : un nombre entier appelé «ordre de diffraction».
- λ** : la longueur d'onde des rayons X en (nm).



**Figure II. 2:** Les interférences constructives produisent la condition de Bragg [12].

La formule de Scherrer est l'une des méthodes les plus utilisées pour estimer la taille moyenne des cristallites à partir des données de diffraction des rayons X [12]. Elle s'écrit sous la forme :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots [13]$$

- D** : le diamètre moyen des cristallites diffractant,
- K** : un facteur de forme empirique (K est pris autour de 0,9),
- λ** : la longueur d'onde des rayons X utilisés pour la diffraction,
- β** : la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction,
- θ** : l'angle de diffraction correspondant.

Les mesures DRX (Diffraction des Rayons X) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 à l'université de Tlemcen.

**II.3.2. L'adsorption d'azote BET (Brunauer-Emmett-Teller) :**

La méthode de caractérisation BET est une technique courante pour mesurer la surface spécifique des matériaux poreux, dans notre domaine « les catalyseurs ». Cette technique a été développée par les physiciens américains Stephen Brunauer, Paul Emmett et Edward Teller en 1938[14].

La structure des milieux poreux caractérisée par l'adsorption-désorption d'azote sur la surface solide à sa température de liquéfaction (77 K). Avant l'expérience, on élimine toute trace d'eau et de CO<sub>2</sub>. L'isotherme obtenue dépend de l'adsorbat utilisé, l'adsorbant et l'interaction entre le gaz et la surface solide. La forme de l'isotherme d'adsorption fournira des informations sur la capacité, la surface spécifique et la distribution des pores du solide [9]. Les données recueillies après l'analyse sont utilisées pour calculer la surface spécifique à l'aide de l'équation de BET ci-dessus [15] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{Vm C} + \frac{C - 1}{Vm C} \frac{P}{P_0}$$

**P<sub>0</sub>** : la pression de saturation d'azote.

**P** : la pression d'adsorption à l'équilibre.

**V** : le volume de gaz adsorbé à la pression P.

**V<sub>m</sub>** : le volume de gaz adsorbé en monocouche.

**C** : constante reliée au gaz adsorbé.

L'appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) a été utilisé pour effectuer des mesures au sein de laboratoire « LCSCO ».

**II.3.3. Microscopie électronique à balayage :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie très puissante pour l'observation de la topographie des surfaces à l'échelle nanométrique. Elle repose sur la détection des électrons secondaires émis par la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires très fins qui balaye la surface observée [16].

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons à haute énergie généré à partir d'un canon à électrons vers la surface de l'échantillon à l'aide d'une série d'électrodes. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec les atomes et les molécules de la surface, cette interaction produit une variété de signaux, tels que des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X et des photons. qui sont détectés par des détecteurs et utilisés pour produire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon [17, 18].



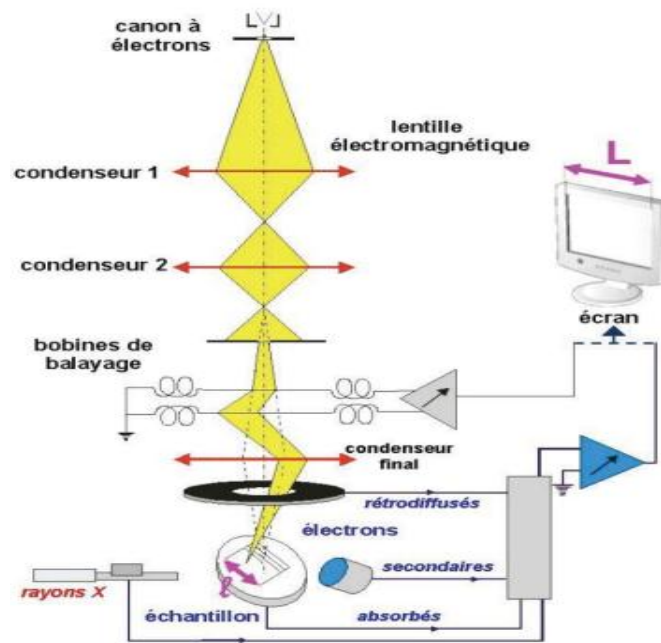


Figure II. 3: Principe d'une microscopie électronique à balayage [3].

#### II.3.4. Spectroscopie de réflexion (UV-Visible) :

La spectroscopie de réflexion UV-Visible est une méthode de caractérisation optique utilisée pour étudier l'absorption et la réflexion des matériaux dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Cette technique est largement utilisée pour l'analyse de matériaux tels que les pigments, les colorants, les semi-conducteurs, les nanoparticules [19].

Lorsque la lumière constituée d'ondes électromagnétique atteint un milieu homogène. Une partie est réfléchiée et l'autre partie est absorbée par le milieu (**figure II.4**) et le reste est transmis. La réflexion se compose de deux parties : spéculaire et diffuse[20].

La réflexion spéculaire ( $R_s$ ) est se produit lorsque la lumière incidente frappe une surface lisse et réfléchissante, comme un miroir. En revanche, la réflexion diffuse ( $R_d$ ) se produit lorsqu'une surface réfléchit la lumière dans différentes directions, Cela donne à la surface un aspect mat et permet également de suivre l'énergie de la bande interdite (gap)[21].

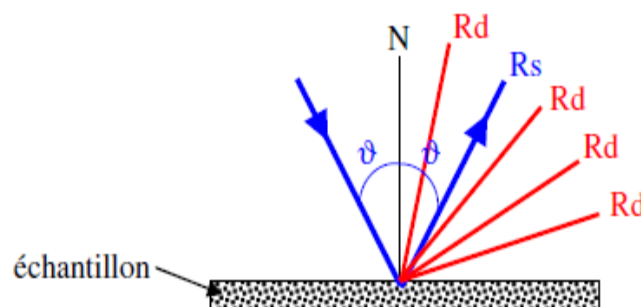


Figure II. 4: les deux composantes de réflexion : spéculaire ( $R_s$ ) et diffuse ( $R_d$ ) [20].

La méthode Kubelka-Munk est une technique couramment utilisée pour déterminer les performances d'absorption optique des matériaux[22]. Elle permet de mesurer l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) des matériaux, qui correspond à l'énergie minimale requise pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et génère une absorption optique significative. L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) des matériaux semi-conducteurs est estimée par l'équation suivante[23] :

$$(h\nu\alpha) = A(h\nu - E_g)^n$$

$\alpha$ : Le coefficient d'absorption,

$h$  : La constante de Planck, qui a une valeur de  $6,6260 \times 10^{-34}$ ,

$\nu$  : La fréquence de la lumière ( $s^{-1}$ ),

$A$  : La constante d'absorption,

$n$  : nombre transition optique (directe  $n=2$ , indirecte  $n=0,5$ )

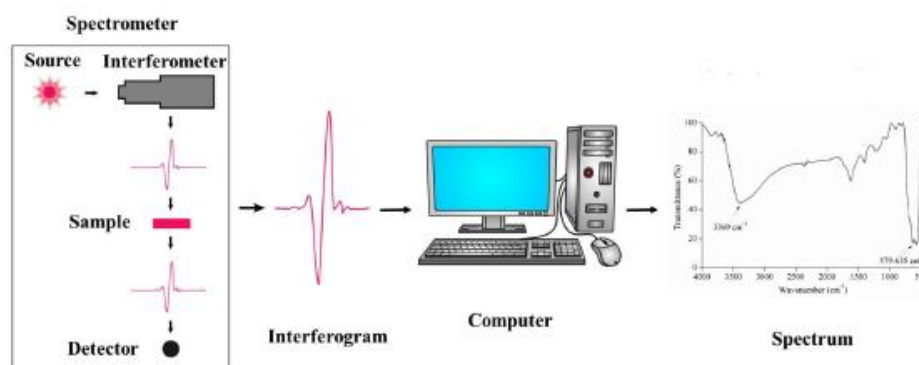
Pour une détermination précise du gap direct ou indirect, il faut tracer  $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$  et tester  $n = 0,5$  ou  $n = 2$  pour comparer ce qui fournit le meilleur ajustement et identifie ainsi le type de transition correct. Généralement, le graphique montre que l'absorption se rapproche de zéro à des faibles énergies de photons, alors que près de la valeur de la bande interdite, l'absorption devient plus forte et montre une région de linéarité. Cette région linéaire est utilisée pour extrapoler à l'interception de l'axe X pour trouver la valeur de la bande interdite.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible du catalyseur a été réalisée à l'Université Houari Boumediene (USTHB) à Alger, en utilisant un appareil Cary-5000 de VARIAN équipé d'une chambre de réflexion diffuse de marque "Harrick".

### II.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique largement utilisée pour identifier et analyser les composés chimiques [24]. Lorsqu'un rayonnement infrarouge passe à travers un échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon. Ces absorptions sont spécifiques aux différents types de liaisons chimiques présentes dans les molécules [25]. Les vibrations des liaisons moléculaires, telles que les vibrations des groupes fonctionnels, absorbent l'énergie infrarouge à des fréquences caractéristiques. Le spectre infrarouge résultant est représenté graphiquement et montre les bandes d'absorption qui correspondent aux différentes vibrations moléculaires [23].

Un spectromètre de type Agilent Technologies Cary 600 séries a été utilisé pour effectuer les analyses infrarouges au niveau du laboratoire « LCSCO » de l'Université de Tlemcen.



**Figure II. 5:** Représentation instrumentale de l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)[23].

#### II.4 Protocole expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption/photoréduction du Cr(VI) sur des ferrites spinelles :

La réduction du Cr(VI) en Cr(III) par adsorption et photocatalyse sont choisies comme réactions modèles, principalement pour étudier les performances du matériau synthétisé, ainsi que l'optimisation des conditions opératoires (le rapport massique « catalyseur /polluant »).

Pour chaque test, 100 ml de solution d'une concentration connue ( 10, 25, 40 et 50 ppm) est préparée à partir d'une solution mère (1000 ppm) de  $K_2Cr_2O_7$  (dichromate de potassium) préalablement séché pendant 1h à  $100^\circ C$ , le mélange catalyseur /polluant (la masse de catalyseur varie de 10 ppm jusqu'au 50 ppm) est mis sous agitation à température ambiante et pression normale en ajustant le pH=3 par l'ajout de l'acide oxalique qui joue le rôle de l'agent sacrificiel dans la solution.

Dans le but de déterminer les taux de participation de l'adsorption et de la photocatalyse dans la réduction du Cr(VI), les mélanges a été mise tout d'abord à l'obscurité pendant 1h, puis sous irradiation solaire (l'éclairement lumineux =27576 lux) pendant 4h.

Il est à noter que le même protocole expérimental a été réalisé en absence de catalyseur avec et sans irradiation solaire pour tester respectivement l'effet de la réduction du Cr(VI) seulement par l'acide oxalique [26] et la contribution de la photolyse dans cette réaction.

Les différentes concentrations des ions Cr(VI) présents en solution ont été déterminées en utilisant un spectrophotomètre ultraviolet-visible OPTIZEN-POP en utilisant des cellules standards de traversée optique de 1 cm. Le rendement de réduction du Cr(VI) par adsorption et/ou photoréduction peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

### II.4.1. Dosage du chrome Cr(VI) :

#### II.4.1.1. La complexation des ions du Cr(VI) avec le 1,5 diphénylcarbazine :

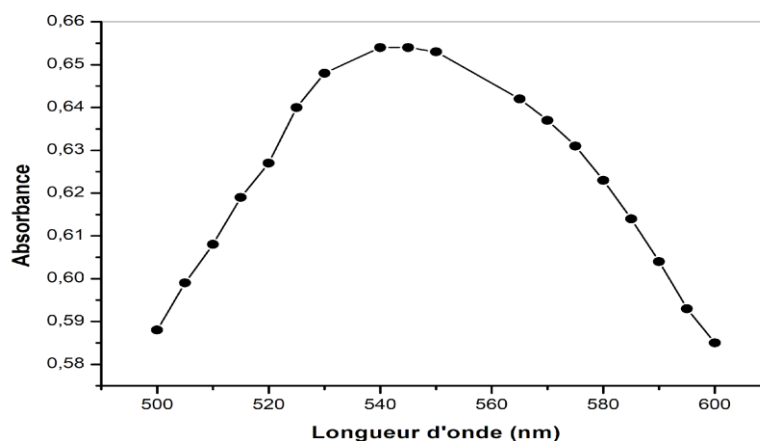
Dans le présent travail, le chrome hexavalent est l'élément principal à quantifier, pour cela nous avons choisi la méthode de complexation des ions du Cr(VI) par 1,5 diphénylcarbazine (DPC), cette technique peut être efficace même à des traces du Cr(VI) dans un milieu fortement acide qui permet de former un complexe (carbazone) d'une coloration violette [27, 28].

Le protocole de complexation est le suivant :

Tout d'abord, on mélange 5 mL d'échantillon à analyser avec 4 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (2N), ensuite on ajoute 0.2 ml de diphénylcarbazine (0,5%) (250 mg dilué dans 50 mL d'acétone) et 0.8 mL d'eau distillée, on homogénéise puis on laisse reposer pendant 10 minutes pour maximiser la complexation confirmé par présence de la couleur violette.

#### II.4.1.2. La mesure de l'absorbance du Cr(VI) :

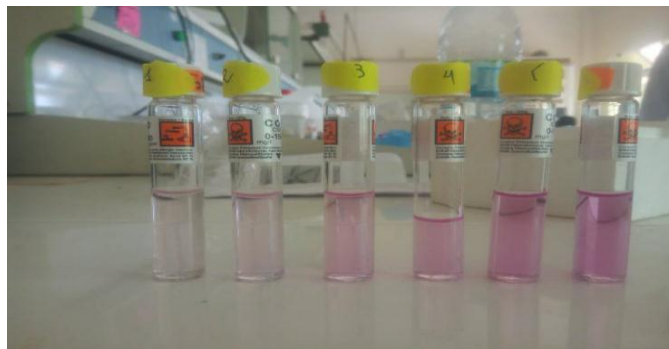
Afin d'identifier la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration 6 ppm, en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. La figure ci-dessous illustre que l'absorption maximale du Cr(VI) correspond à une longueur d'onde de  $\lambda = 545$  nm, ce qui est conforme à la longueur d'onde obtenue en littérature [29, 30].



**Figure II. 6:** Spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de Cr(VI) à 6ppm après dosage au 1,5 DPC.

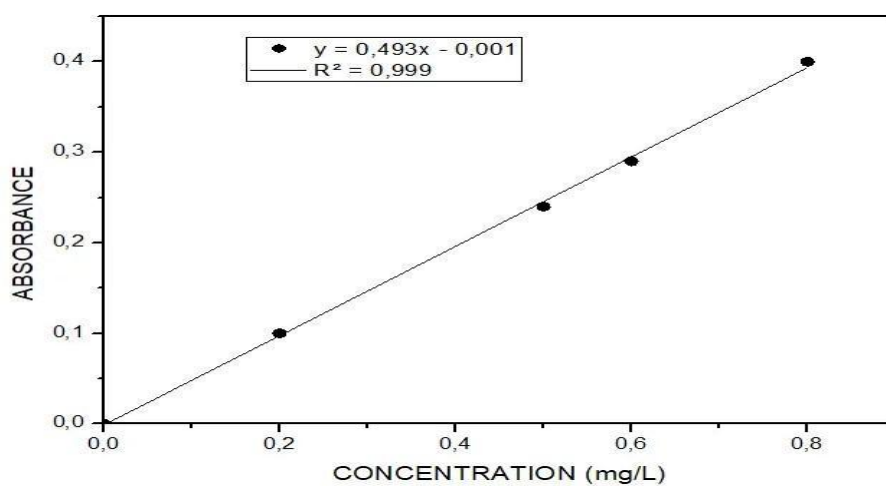
#### II.4.1.3. La courbe d'étalonnage:

À partir de la solution mère de 1000 ppm de  $K_2Cr_2O_7$ , nous avons préparé une solution fille à 100 ppm qui sert à faire des dilutions pour avoir des étalons de concentrations 0,20; 0,50; 0,60 et 0,80 ppm. Après le dosage au 1,5-diphénylcarbazine, les solutions ont été laissées au repos pendant au moins 10 minutes.



**Figure II. 7:** Solutions étalons.

La courbe d'étalonnage pour le Cr(VI) a été obtenue (**figure II.7**) en traçant l'absorbance des solutions étalons après complexation à 545 nm en fonction des concentrations.



**Figure II. 8:** Courbe d'étalonnage du dosage du chrome (VI) par 1,5 diphénylcarbazine.

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [1] A. Rousset, 'Chimie douce' and material science; Chimie douce et science des matériaux, Actualité Chimique, (2000).
- [2] P. Garcia-Muñoz, F. Fresno, V.A. de la Peña O'Shea, N. Keller, Ferrite materials for photoassisted environmental and solar fuels applications, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances, (2019) 107-162.
- [3] H. Filali, A. Karaali, Elaboration et caractérisation de l'aluminate de Zinc nanocristallin (pur et dopé) synthétisé par la méthode Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine 1, (2022).
- [4] I. Grabsi, F. Bouaicha, M. Zaabat, Elaboration et caractérisation des nanopoudres d'oxyde de fer par voie sol-gel, Thèse de doctorat, Université De Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, (2022).
- [5] W. GUELIL, S.E. Douafer, Synthèse et caractérisation d'un matériau semiconducteur à base de nickel, Thèse de doctorat, Université de Jijel, (2021).
- [6] N. Karrouche, Synthèse et Caractérisation des Couches Minces du Matériau ZnO/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par Voie Sol-gel, Thèse de doctorat, Université Ibn khaldoun-Tiaret, (2019).
- [7] H.R. Boudermine, C. Rouibah, K.E. Rouibah, F. Akika, Etude de l'élimination de polluants organiques par les procédés d'adsorption et la photocatalyse solaire, Thèse de doctorat, Université de Jijel, (2020).
- [8] N. Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2017).
- [9] W. Tibermacine, Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle Ni<sub>1-x</sub> Fe<sub>x</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [10] A. CHAIMA, Synthèse de spinelle Zn<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible Jury, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [11] H. Meryem, D. Maroua, L'effet de la lumière solaire pour la dégradation photocatalytique des colorants en solution aqueuse, Mémoire de master, Université de Jijel, (2020).
- [12] A. Boutas, N. Bousbia, A.E. Bouaine, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> dopé à l'ytterbium, Thèse de doctorat, Université de jijel, (2022).
- [13] S. Bouledjoudja, F.E. Meriche, Caractérisation structurale et optique de l'oxyde ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par voie Sol-gel, Thèse de doctorat, Université de Jijel, (2022).
- [14] S. Brunauer, P. Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc, 60 (1938) 309.
- [15] N. Chebbout, S. Azizi, Caractérisation d'un minerai naturel, Mémoire de master, Université De Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, (2016).

- [16] K. CHEBALLAH, Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, (2017).
- [17] L. Merabet, K.R. Rida, Synthèse et caractérisation des oxydes type spinelles  $MCo_2O_4$ : propriétés électrochimiques et catalytiques, Thèse de doctorat, (2019).
- [18] N.D. Mehennef, R. Yakoubi, A.E. Saoued, Effet de dopage dans la synthèse des composés pour pile à combustible caractérisé par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB) et EDAX, Mémoire de master, Université de Jijel, (2021).
- [19] M. Rizwan, C. Gwenin, Nanomaterials in renewable energy: UV-Visible spectroscopy characterization and applications, Nano Tools and Devices for Enhanced Renewable Energy, Elsevier, (2021), pp. 103-120.
- [20] S. BENAÏSSA, Synthèse de Matériaux Nanostructurés à Base d'Argent Application à la réduction catalytique sélective de monoxyde d'azote par le propène, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, (2017).
- [21] K. Amina, Etude Comparative des propriétés structurales, texturales et photocatalytiques entre les nanomatériaux dopés de type oxydes mésoporeux, pérovskites et spinelles, Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen (2021).
- [22] S.S. Abdullahi, S. Güner, Y. Musa, B.I. Adamu, M.I. Abdulhamid, Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory, *NAMP J*, 35 (2016) 241-246.
- [23] I. Khan, Magnetic and photocatalytic properties of glass-ceramics containing iron oxide nanoparticles prepared by sol gel method, Thèse de doctorat, Université Tokyo Metropolitan, (2021).
- [24] W. GHORZI, Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV: caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants, Thèse de doctorat, (2014).
- [25] M. Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2016).
- [26] H. Peng, J. Guo, Reduction behavior of chromium (VI) with oxalic acid in aqueous solution, *Scientific Reports*, 10 (2020) 1-8.
- [27] Z. OTMANE, Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur les boues activées issues de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Djelfa, Mémoire de master, Université-Ziane Achour-Djelfa, (2019).
- [28] I. Chaabna, C. Boukhalfa-Djebbar, Etude de l'élimination des ions Cr (VI) par des procédés physico-chimiques application aux eaux de chromage, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine 1, (2017).

[29] A. Lace, D. Ryan, M. Bowkett, J. Cleary, Chromium monitoring in water by colorimetry using optimised 1,5-diphenylcarbazide method, *International journal of environmental research and public health*, 16 (2019) 1803.

[30] B. Naoual, *Elaboration Et Caractérisation De Nanomatériaux Destinés À L'épuration Des Eaux Chargées En Chrome Hexavalent*, Thèse de doctorat , Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediène - Alger, (2019).



*Chapitre III :*  
***RESULTATS ET DISCUSSION***

Dans la première partie du présent chapitre, nous allons tout d'abord discuter les propriétés structurales et texturales du matériau  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  caractérisé par diffraction des rayons X (DRX), adsorption d'azote (BET), microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de réflexion (UV-Visible) (énergie de gap) et la spectroscopie infrarouge (IR). La deuxième partie est une étude simplifiée sur les performances de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans la réaction de réduction du Cr(VI) en Cr(III) par adsorption et photoréduction. L'adsorption consiste à retenir les ions Cr(VI) à la surface du matériau, tandis que la photoréduction implique la réduction des ions Cr(VI) en ions Cr(III) sous l'influence de la lumière. Ces deux processus peuvent donc être combinés pour une élimination plus efficace du Cr(VI). Dans cette partie nous nous sommes intéressés aussi à tester l'effet de la photolyse qui peut avoir lieu simultanément avec la photoréduction.

### III.1. Caractérisation du matériau :

#### III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X :

La **figure III.1** représente le diffractogramme de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  préparé par Co-précipitation et calciné à 600 °C. En effet, nous constatons la présence de trois phases cristallines: spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  avec un groupe d'espace  $Fd-3m$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et ténorite  $\text{CuO}$ , ceci est respectivement en accord avec les tables standards associées (carte JCPDS 01-074-8585)[1], (carte JCPDS File: 33-0664)[2] et (carte JCPDS File: 80-1916)[3].

Le  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  « **spinelle** » est cristallisé dans le système cubique, justifié par la présence de raies de diffraction correspondant aux plans (111), (200), (311), (222), (400), (422), (511), (440) et (533), La présence des phases **hématite** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) cristallisé dans un réseau hexagonale (R3-c) est confirmé par l'existence d'autres pics de diffraction indexés aux plans (012), (104), (113), (024), (300). Il est à noter que les pics de la structure **ténorite** ( $\text{CuO}$ ) sont chevauchent avec ceux de l'hématite. De plus, la **ténorite** ( $\text{CuO}$ ) cristallise dans un réseau monoclinique. L'interprétation ci-dessus est similaire avec les résultats obtenus dans la littérature[4, 5]. La taille moyenne des particules est calculée à partir de l'élargissement à mi-hauteur du pic (311) en utilisant la formule de Debye-Scherrer (voir chapitre II).

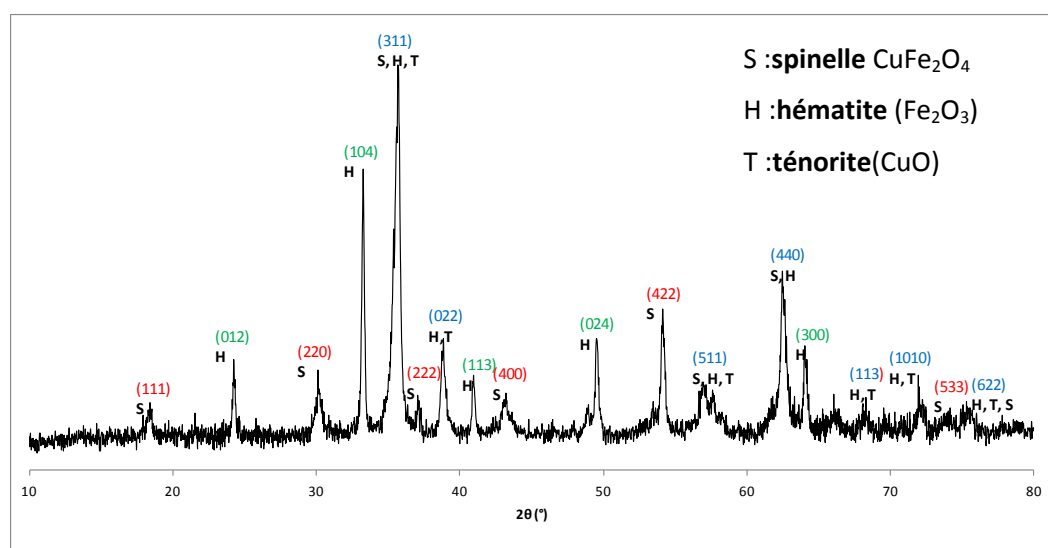


Figure III. 1: Diffractogramme du catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

III.1.2 Etude par adsorption d'azote :

L'isotherme d'adsorption-désorption (N<sub>2</sub>) du catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par la méthode de co-précipitation est illustrée dans la (figure III.2), elle présente une isotherme de type (IV) avec une boucle d'hystérésis H1 selon la classification de l'UICPA[6, 7].Le type d'isotherme et la forme de la boucle d'hystérésis suggèrent que le CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a une structure mésoporeuse, elle peut être lamellaire ou en forme de fente.

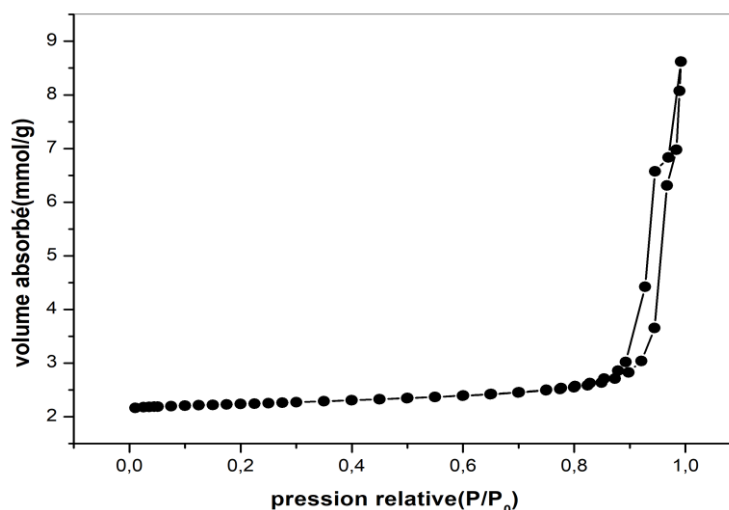


Figure III. 2: Isothermes d'adsorption-désorption du catalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le tableau ci-dessous montre les valeurs de la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et la taille des particules (obtenue par DRX) du matériau CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tableau III. 1: Propriétés texturales du matériau CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Matériau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètres des pores (nm)	Taille des particules obtenues par DRX (nm)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19	0.23	47.2	26.43

III.1.3. Caractérisation par spectroscopie de réflexion diffuse :

Les propriétés optiques du matériau sont présentées dans la (figure III.3). L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe a donné une valeur de bande interdite de 1,4 eV avec une transition optique indirecte, ces valeurs permettront l'activité du catalyseur dans la région du spectre UV-Vis[8].

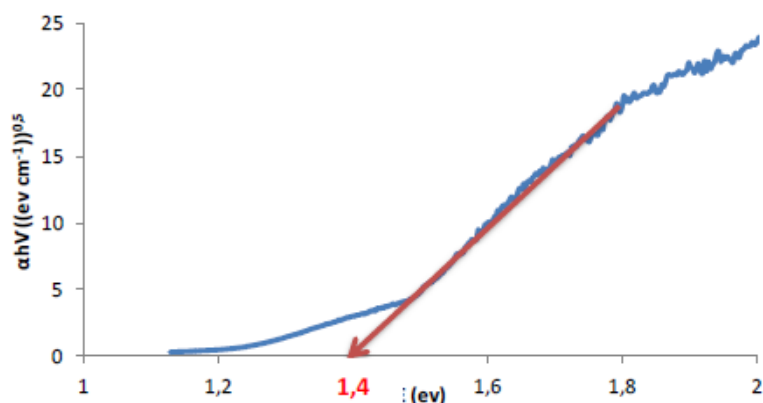


Figure III. 3: La transition optique indirecte de la bande gap de catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

#### III.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

Le spectre infrarouge de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a été enregistré dans la gamme de  $400$  à  $4000\text{cm}^{-1}$  (figure III.4), les positions des bandes sont environ  $3437$ ,  $582$  et  $480\text{cm}^{-1}$ .

La bande  $582\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-}]$  dans les complexes tétraédriques, et la bande  $480\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation du  $[\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}]$  dans les complexes octaédriques correspondant à la structure spinelle ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). La présence de ces deux bandes liées aux états d'oxydation ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) est en accord avec les résultats DRX et la littérature [9,10].

Une large bande à  $3437\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation des groupes **O-H** et des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  [10,11].

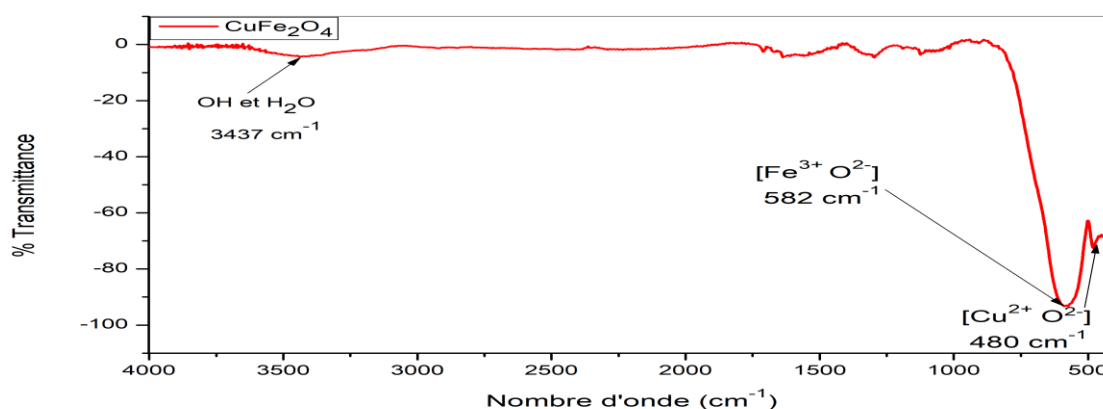
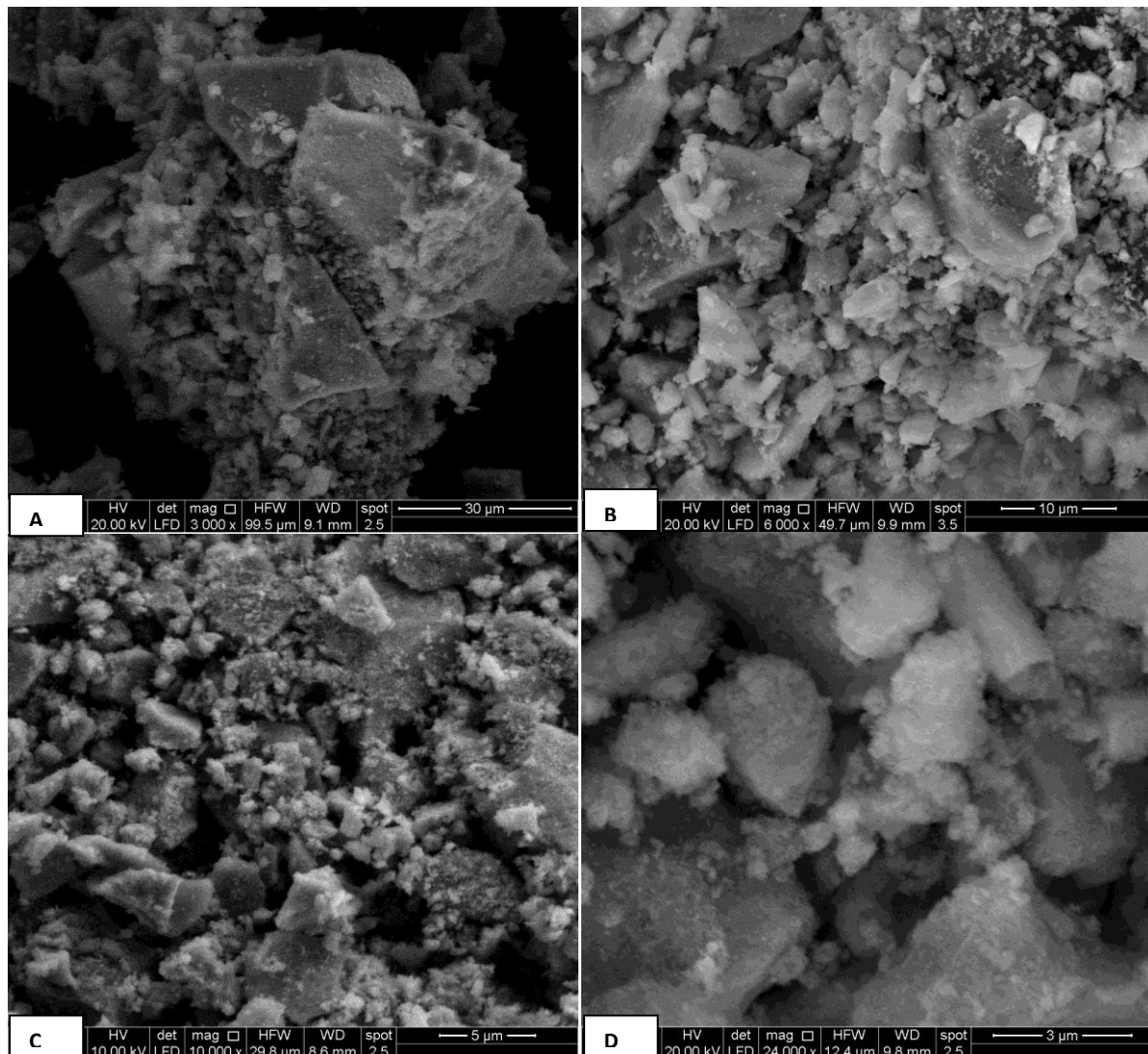


Figure III. 4: Spectre infrarouge du catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

#### III.1.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB), montrent la formation d'agglomérations avec des tailles de grains irrégulières et une porosité remarquable. Les résultats DRX et BET (la présence de trois phases cristallines et la structure mésoporeuse) confirment la non-homogénéité de la morphologie  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

Ceci pourrait être lié aux conditions peu maîtrisées de croissance des grains lors de la synthèse par co-précipitation. Les mêmes remarques ont été obtenues par Kanagaraj et al [11], Selima et al [8] et Agouriane et al [4].



**Figure III. 5:** caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB du catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

### III.2. Tests catalytiques :

L'évaluation des performances catalytiques du matériau synthétisé dans les réactions d'adsorption/photoréduction du Cr(VI) en présence et en absence d'agent sacrificiel, ainsi que l'optimisation du rapport molaire (quantité catalyseur /polluant) sont expliquées dans ce qui suit. Les deux processus d'adsorption et photoréduction peuvent être combinés pour une élimination plus efficace du Cr(VI) dans des effluents réels de la tannerie de Rouiba.

**III.2.1 Effet de la photolyse :**

Dans le but de déterminer le taux de participation de la photolyse dans la réduction du chrome (VI), une solution de  $K_2Cr_2O_7$  d'une concentration de 6 ppm (mg/L) (pH ajusté à 3 avec l'acide oxalique) est exposée à l'irradiation solaire sous agitation pendant 1 heure. Les résultats obtenus montrent que la concentration du Cr(VI) a changé légèrement, ce qui indique que la photolyse seule ne participe pas d'une manière significative à la photoréduction du Cr(VI), la présence d'un catalyseur est primordiale pour accélérer la réaction et faciliter la conversion.

**Tableau III. 2:** *Effet de la photolyse.*

Temps	Conversion du Cr(VI) (%)
30 min	16,12
60 min	17,86

**III.2.2 Effet de l'agent sacrificiel (acide oxalique) :**

Afin d'étudier l'effet de l'agent sacrificiel dans la réduction du Cr(VI) par photocatalyse, deux expériences détaillées dans le paragraphe (II.4.1), ont été réalisées sous les mêmes conditions opératoires (température ambiante et pression normale,  $C_0$  du Cr(VI)= 6 ppm, 25 mg de catalyseur) en l'absence (pH=5.94) et en présence d'acide oxalique concentré (pH ajusté à 3). Les solutions sont exposées aux rayonnements solaires avec un prélèvement effectué chaque 15 min, suivi d'une étape de complexation avec le DPC (Diphénylcarbazine) pour faire la mesure de la concentration du Cr(VI).

Nous observons (**figure III.6**) une réduction importante (98%) du Cr(VI) en présence de l'acide oxalique, tandis qu'en absence de cet agent, le rendement est faible. Des remarques similaires notées par Kenfoud et al [12]. Ils suggèrent que l'acide oxalique joue un rôle important dans la solution, du fait que l'oxydation de ce dernier par les trous photogénérés, empêche la recombinaison électron-trou sur le catalyseur et accélère la réduction du Cr(VI) par les électrons photogénérés[13] (voir le mécanisme dans I.4.2.).

Il est important de savoir que l'acide oxalique seul n'intervient pas dans la réduction du Cr(VI)[12]. Un test avec l'acide oxalique et une solution du Cr a été réalisé à l'obscurité et sans catalyseur. Aucun changement de concentration de Cr(VI) est parvenu, ce qui exclut une réduction secondaire par l'ajout de ce composé au mélange réactionnel.

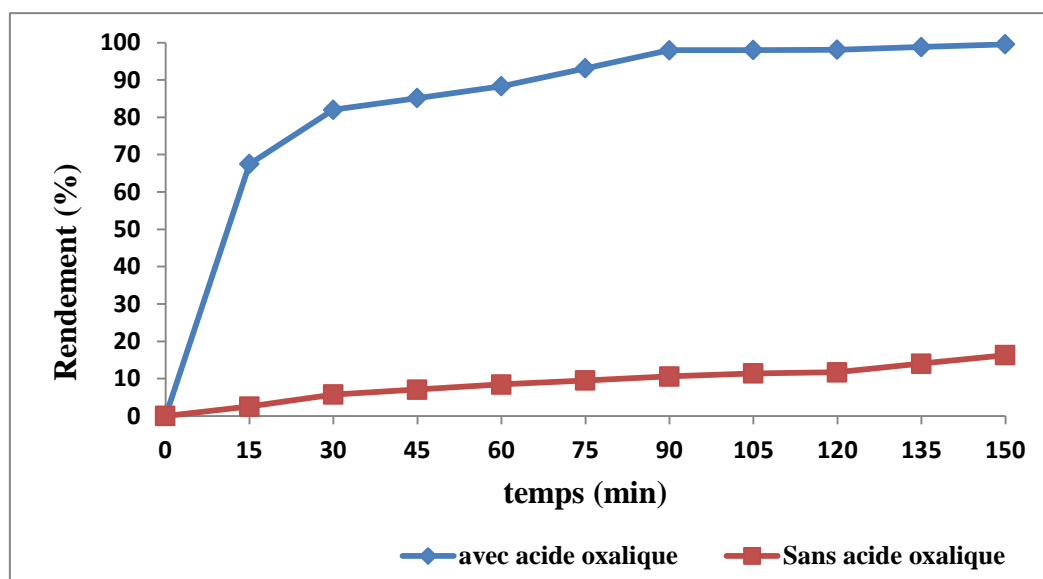


Figure III. 6: Effet d'acide oxalique.

### III.2.3. Optimisation de la quantité du catalyseur :

Le même mode opératoire expliqué en (paragraphe II.4.1) est réalisé sous les conditions suivantes : masse de polluant= 6,6 ppm, pH= 3 ajusté par l'ajout de l'acide oxalique concentré, avec la variation de la masse du catalyseur  $CuFe_2O_4$  (10, 25, 40 et 50 mg) et l'éclairement lumineux= 27596 lux.

Les résultats de la (figure III.7) illustre une réduction totale du chrome Cr(VI) après 150 min, et ceci quelque soit la masse du catalyseur, notant que le pouvoir d'adsorption et photoréduction du Cr(VI) est directement proportionnel avec la masse utilisée. Il est clair dans (le tableau III.3) que le taux d'adsorption (voir l'histogramme (figure III.8) et le  $t_{50}$  (la mi-temps de la photoréduction) des échantillons à 40 et 50 mg de catalyseur sont supérieurs à ceux de 10 mg. Ces observations sont cohérentes avec l'idée que l'efficacité de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) est favorisée par une quantité plus importante du catalyseur, ce dernier augmente la surface active disponible pour les réactions d'adsorption et de photoréduction, favorisant respectivement le nombre de site absorbant ainsi que la capture des photons et la génération de paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ) nécessaires à la réduction du Cr(VI) ce qui accélère significativement la réduction. Les travaux menés par Hariani et al [5] et Oliveira et al [14] conviennent avec les résultats obtenus.

Tableau III. 3: L'influence de la quantité du catalyseur sur le rendement.

La masse de catalyseur en (mg)	10	25	40	50
Rapport massique (catalyseur /polluant)	1,51	3,78	6,06	7,57
Rendement après 1h d'adsorption (%)	24	48	54	64
Rendement totale en (%) à $t_{50}$ (min)	83	90	100	100



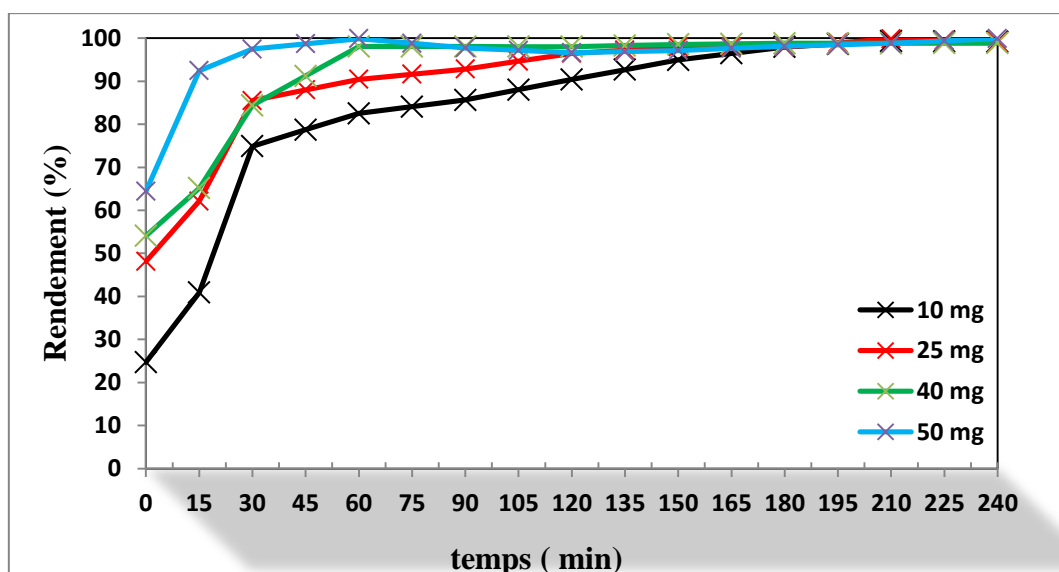


Figure III. 7: Taux de rendement du Cr(VI) avec la variation de la quantité de catalyseur.

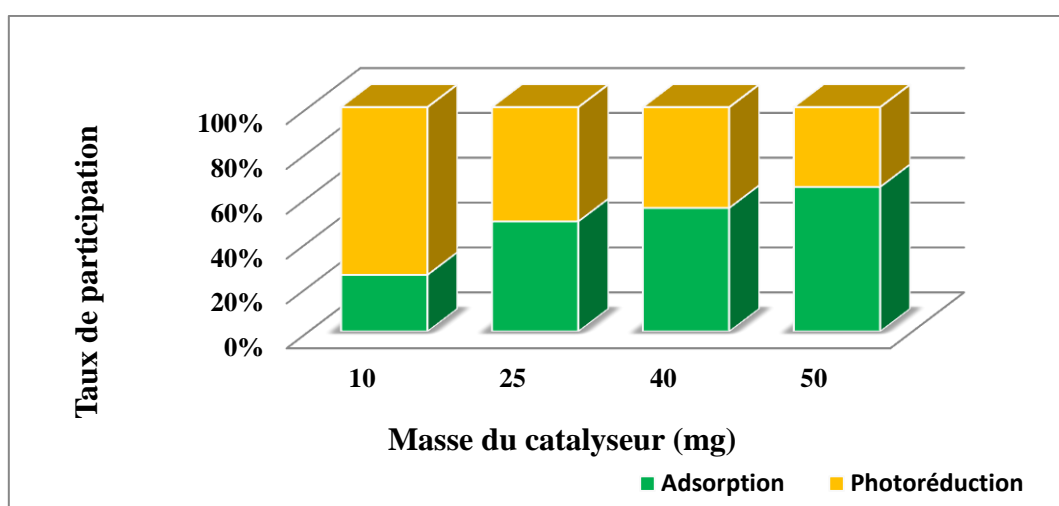


Figure III. 8: Taux de participation adsorption/photoreduction avec la variation de la quantité du catalyseur.

### III.2.4. Optimisation de la quantité de Cr (VI) :

Pour tester la capacité du catalyseur synthétisé à réduire le Cr(VI) en Cr(III) par adsorption et photoréduction, nous avons préparés plusieurs solutions à différentes concentrations initiales du Cr(VI) 6, 10, 25, 40 et 50 ppm mélangées avec 25 mg du catalyseur, en ajustant le pH à 3 avec l'acide oxalique. Les solutions sont mises sous agitation en obscurité et pendant 1 heure puis sous irradiation solaire (l'éclairement lumineux= 27795 lux) Des prélèvements ont été effectués toutes les 15 min, complexés ensuite analysés.



Nous observons une réduction complète et rapide seulement en 60 minutes pour les échantillons à faible teneur en polluant (6, 10 et 25 ppm). Cela indique que la quantité du catalyseur utilisé est suffisante pour réduire Cr(VI) existant en solutions par adsorption et photoréduction (**voir figure III.8**). Il est à noter qu'à forte concentration en Cr(VI) (40 et 50 ppm), la réduction de ce dernier devient plus faible, ceci est expliqué par le phénomène de saturation des sites actifs accessibles sur la surface du catalyseur. Par conséquent, un taux d'adsorption de Cr(VI) moins important, comme il est illustré dans l'histogramme représenté sur (**la figure III.9**).

**Explication des résultats :**

La réduction quasi-totale du Cr(VI) fait de notre matériau un excellent catalyseur dans cette réaction, ceci peut être corrélée à la faible valeur de la bande gap (1,4eV) qui lui permet d'être actif dans la région du spectre solaire. Il est à noter que l'activité du photocatalyseur CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne dépend pas de la surface spécifique qui semble très faible, contrairement à l'importance de la taille des pores, ce qui favorise généralement l'adsorption du chrome justifié par un taux de réduction du Cr(VI) significative après 1 h de réaction à l'obscurité.

Les résultats de Kebir et al. [15] ont montré aussi que l'activité photocatalytique augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur et diminue avec l'augmentation de la concentration du Cr(VI). Le premier cas a été expliqué par la forte présence de photons absorbés sur le catalyseur et donc une amélioration de la séparation des paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). A l'inverse dans le second cas qui a été attribuée au nombre limité de paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) disponibles pour la réduction photocatalytique du Cr(VI) à mesure que la concentration en Cr(VI) augmentait.

**Tableau II. 4:** *L'influence de la concentration du Cr (VI) sur le rendement.*

<b>La concentration de polluant (mg/l)</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>Rapport (catalyseur /polluant)</b>	4,16	2,5	1	0,625	0,5
<b>Rendement en (%) à t<sub>50</sub> (min) (Réduction)</b>	92	100	100	65	80
<b>Rendement après 1h d'adsorption (%)</b>	48	25	17	15	13

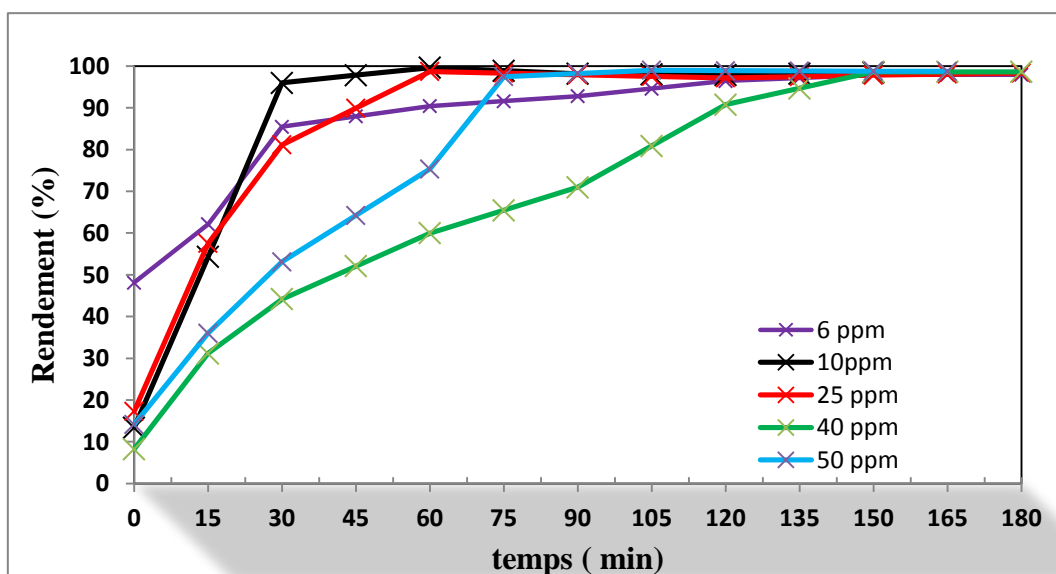


Figure III. 9: Taux de rendement du Cr(VI) avec la variation de la quantité du polluant.

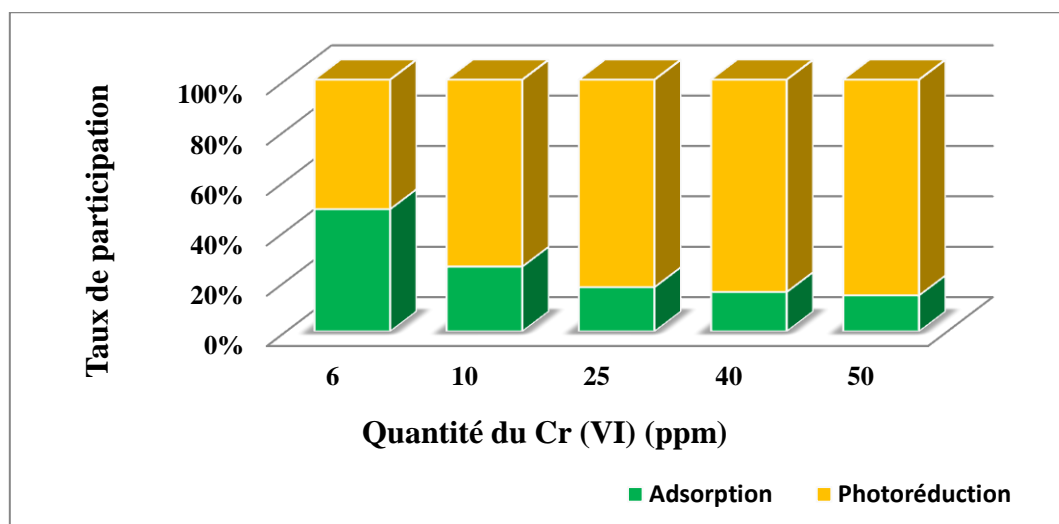


Figure III. 10: Taux de participation adsorption/photoreduction avec la variation de la quantité du polluant.

### III.2.5. Test catalytique des effluents réels :

Dans le but d'évaluer l'activité catalytique du  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dans des effluents réels, nous avons choisi un échantillon contenant des sels de chrome issus du procédé de tannage à la tannerie « ACED » de Rouïba.

L'échantillon contenait au départ 6 ppm de Cr(VI), en ajoutant 25 mg de catalyseur et l'acide oxalique pour acidifier le milieu. Nous avons remarqué qu'après 4h de réaction, le taux de réduction reste faible (15%) probablement, à cause de la présence de plusieurs polluants simultanément dans ces effluents. D'autres expériences sont nécessaires pour expliquer ces résultats.

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [1] T.M. Waty, S. Sudiati, The Synthesis and Characterization of Iron Sand-Based  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as Heavy Metal Ion Adsorbent, *Journal of TechnomaterialPhysics*, 4 (2022) 87-96.
- [2] A. El-Fiad, Préparation et caractérisation des catalyseurs de type spinelle à base de fer " $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ " et leur réactivité dans la combustion de l'éthanol, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2012).
- [3] H. Yan, Y. Zhang, Y. Wang, J. Liu, X. Li, Y. Zhang, P. Dong, Morphology-selected synthesis of copper ferrite via spray drying with excellent sodium storage properties, *Ceramics International*, 45 (2019) 20796-20802.
- [4] E. Agouriane, B. Rabi, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, B. Costa, M. Sajieddine, Structural and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation, *J. Mater. Environ. Sci*, 7 (2016) 4116-4120.
- [5] P.L. Hariani, F. Riyanti, Magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles for Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Solution, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2014, pp. 104-107.
- [6] K. Rouibah, F.-Z. Akika, C. Rouibah, H.-R. Boudermine, S. Douafer, S. Boukerche, G. Boukerche, M. Benamira, Solar photocatalytic degradation of Methyl green on  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  heterojunction, *Inorganic Chemistry Communications*, 148 (2023) 110361.
- [7] A. Maleki, Z. Hajizadeh, P. Salehi, Mesoporous halloysite nanotubes modified by  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles and study of its application as a novel and efficient heterogeneous catalyst in the synthesis of pyrazolopyridine derivatives, *Scientific Reports*, 9 (2019) 1-8.
- [8] S. Selima, M. Khairy, M. Mousa, Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , *Ceramics International*, 45 (2019) 6535-6540.
- [9] H. Jiao, G. Jiao, J. Wang, Preparation and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43 (2013) 131-134.
- [10] M. Salavati-Niasari, T. Mahmoudi, M. Sabet, S.M. Hosseinpour-Mashkani, F. Soofivand, F. Tavakoli, Synthesis and characterization of copper ferrite nanocrystals via coprecipitation, *Journal of Cluster Science*, 23 (2012) 1003-1010.
- [11] M. Kanagaraj, P. Sathishkumar, G.K. Selvan, I.P. Kokila, S. Arumugam, Structural and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as-prepared and thermally treated spinel nanoferrites, (2014).
- [12] H. Kenfoud, N. Nasrallah, O. Baaloudj, D. Meziani, T. Chaabane, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr (VI) onto the spinel  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Optik*, 223 (2020) 165610.
- [13] H. Peng, J. Guo, Reduction behavior of chromium (VI) with oxalic acid in aqueous solution, *Scientific Reports*, 10 (2020) 1-8.

[14] T.P. Oliveira, S.F. Rodrigues, G.N. Marques, R.C. Viana Costa, C.G. Garçone Lopes, C. Aranas Jr, A. Rojas, J.H. Gomes Rangel, M.M. Oliveira, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Investigation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  for the Degradation of Dyes under Visible Light, *Catalysts*, 12 (2022) 623.

[15] M. Kebir, A. Boudjemaa, Y. Azoudj, M. Sehalia, K. Bachari, Chromium (VI) photoreduction under visible and sunlight irradiation over bismuth-ferrites  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  photocatalyst, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (2018) 2292-2298.

# ***CONCLUSION GENERALE***

Ce travail est une recherche d'impact socio-économique dont l'objectif principal est de remédier le problème des rejets du chrome au milieu aqueux de la tannerie « ACED » de Rouiba.

Pour que cette étude a pu voir le jour ;

- Une recherche bibliographique approfondie a été faite: une centaine de références ont été consultés dans les axes des matériaux oxydes de fer de type spinelle, et dans le domaine de dépollution des métaux lourds par photocatalyse et adsorption.
- Synthèse et caractérisation du matériau : la synthèse du  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a été réalisée via la méthode de Co-précipitation. Les résultats DRX ont montré que le catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  présente trois phases cristallines: spinelle  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et ténorite  $\text{CuO}$ , confirmées par IRTF et MEB ; cristallisées respectivement dans les réseaux cubique, hexagonal et monoclinique. L'analyse texturale du catalyseur montre une surface spécifique et un volume poreux assez faible, avec une taille des pores importante. Il est à noter aussi que notre matériau absorbe à la lumière naturelle due à la faible énergie de gap (1,4 eV).
- Evaluation du catalyseur dans l'adsorption et la photoréduction du Cr(VI) : l'activité photocatalytique augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur et diminue avec l'augmentation de la concentration du Cr(VI). Le premier cas a été expliqué par la forte présence des photons absorbés sur le catalyseur et donc une amélioration de la séparation des paires ( $e^-/h^+$ ). À l'inverse dans le second cas qui a été attribué au nombre limité de paires ( $e^-/h^+$ ) disponibles pour la réduction photocatalytique du Cr(VI) à mesure que la concentration en Cr(VI) augmentait.

### Perspectives :

- ✓ Etudier l'effet des conditions de synthèse sur les propriétés structurales et texturales des ferrites spinelles.
- ✓ L'étude des propriétés magnétiques des oxydes de fer pour mieux gérer la régénération des catalyseurs.
- ✓ Etudier l'influence d'autres conditions opératoires comme l'influence de pH, la présence simultanément de plusieurs polluants, ...ect.
- ✓ Tester la stabilité des matériaux  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  de la structure spinelle en fonction de temps et le nombre de cycles dans les effluents liquides.

## Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans une thématique avec un impact socio-économique dont l'objectif principal est le traitement des effluents de la tannerie de Rouiba riche en Cr(VI). Le présent mémoire est divisé en deux volets : Le premier volet concerne la synthèse et la caractérisation du catalyseur  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , les résultats ont montré que le matériau est un mélange de phases :  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinelle, l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la ténorite  $\text{CuO}$ , avec une taille des cristallites de 26 nm, le volume et le diamètre des pores sont respectivement  $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  et 47 nm, le catalyseur a montré aussi une énergie de gap assez basse qui lui permet d'être actif dans la région du spectre solaire. Le deuxième volet est consacré à l'évaluation des performances catalytiques du matériau synthétisé dans les réactions d'adsorption/ photoréduction du Cr(VI) en présence d'acide oxalique et l'optimisation du rapport molaire quantité du (polluant/catalyseur). Ces deux processus peuvent être combinés pour une élimination plus efficace du Cr(VI), il s'est t'avéré que même à forte concentration du polluant (rapport massique polluant/catalyseur =2) dans un milieu acide (pH=3), la réduction du Cr (VI) est totale, avec une contribution de 14 % de l'adsorption. Le taux de réduction du Cr(VI) dans des effluents réels parait plus difficile à expliquer en raison de la présence de plusieurs polluants ce qui conduit à la saturation rapide du catalyseur.

**Mots clés:** oxydes de fer- spinelles - adsorption - la photoréduction du Cr(VI) - lumière naturelle.

## Abstract

This research is part of a theme with a socio-economic impact whose main objective is the treatment of effluents from the tannery of Rouiba rich in Cr (VI). This thesis is divided into two parts: The first part concerns the synthesis and characterization of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  catalyst, the results showed that the material is a mixture of phases:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematite and  $\text{CuO}$  tenorite, with a crystallite size of 26 nm, pore volume and pore diameter of  $0.23 \text{ (cm}^3/\text{g)}$  and 47 nm respectively, the catalyst also showed a fairly low gap energy which allows it to be active in the solar spectrum. The second part is devoted to the assessment of the catalytic performance of the material synthesized in the adsorption/ photoreduction reactions of Cr (VI) in the presence of oxalic acid and the optimization of the molar ratio quantity (pollutant/catalyst). These two processes can be combined for a more efficient removal of Cr(VI), it turned out that even at high concentration of the pollutant mass ratio (pollutant/catalyst =2) in an acidic medium (pH=3), the reduction of Cr (VI) is total, with a 14% contribution from adsorption. The rate of reduction of Cr (VI) in real effluents seems more difficult to explain due to the presence of several pollutants which leads to rapid saturation of the catalyst.

**Keywords:** iron oxides- spinels - adsorption - photoreduction of Cr (VI) - natural light.

## الملخص

هذا البحث هو جزء من موضوع له تأثير اجتماعي واقتصادي هدفه الرئيسي هو معالجة النفايات السائلة من مدبغة الرويبة الغنية بالكروم (VI). تنقسم هذه الأطروحة إلى جزأين: الجزء الأول يتعلق بتوليف وتوصيف المحفز  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ، وأظهرت النتائج أن المادة مزيج من عدة عناصر:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  سبينيل،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  هيماتيت،  $\text{CuO}$  تينوريت بحجم بلوري يبلغ 26 nm، حجم وقطر المسام يبلغ  $0.23 \text{ (cm}^3/\text{g)}$  و 47 nm على التوالي، أظهر المحفز أيضًا فجوة منخفضة إلى حد ما في الطاقة مما يسمح له بأن يكون نشط في مجال الطيف الشمسي. الجزء الثاني مخصص لتقييم أداء المحفز المصنع في تفاعلات الإستجذاب/الإمتصاص الضوئي للكروم (VI) في وجود حمض الأكساليك وتحسين كمية النسبة المولية (الملوث/المحفز). يمكن الجمع بين هاتين العمليتين لإزالة أكثر كفاءة للكروم (VI)، واتضح أنه حتى عند التركيز العالي لنسبة كتلة الملوثات (ملوث/المحفز = 2) في وسط حمضي (pH = 3)، فإن إنخفاض الكروم (VI) إجمالي، مع مساهمة 14% من الإستجذاب. يبدو أن معدل إنخفاض الكروم (VI) في النفايات السائلة الحقيقية صعب التفسير بسبب وجود العديد من الملوثات التي تؤدي إلى التشبع السريع للمحفز.

**الكلمات المفتاحية:** أكاسيد الحديد -سبينيلات - إستجذاب-الإمتصاصالضوئيللكروم (VI) - الضوء الطبيعي.