

N° d'ordre : 107/2024-C/GP

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene**  
**Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés**



**THESE de Doctorat**

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur

**EN : Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie de Raffinage**

Par :

**Mohamed Amine DJILALI**

**Thème**

**Association des procédés physico-chimiques dans le  
traitement des rejets chargés en métaux lourds**

Soutenue publiquement le 16 /12/2023, devant le jury composé de :

M.	TALEB Ahmed Mourad	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
Mme.	BENHABILES Ouassila	Maître de recherche / A UDES/CDER	Examinatrice
M.	BENTAIEB Nouredine	Maître de conférence /A à l'U.S.T.H.B	Examinateur
Mme.	CHEKIR Nadia	Maître de conférence /A à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
M.	MELLAL Mounir	Professeur à l'U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M.	MEKATEL Elhadj	Maître de conférence /A à l'U.S.T.H.B	Co- Directeur de Thèse

# Remerciements

L'achèvement de ce travail mené sur plusieurs années procure une grande satisfaction. Il est l'occasion de se remémorer les différentes embûches qu'il a fallu surmonter mais surtout les personnes qui m'ont permis d'en arriver là.

Aux membres de jury, pour le grand honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur le professeur **MELLAL Mounir** qui m'a dirigé tout au long de ces cinq ans de thèse. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant.

Je remercie également Monsieur **MEKATEL Elhadj** d'avoir Co-encadré ce travail de thèse. Il m'a tout d'abord permis d'intégrer l'équipe, en me proposant un sujet très intéressant et m'a laissé la liberté de le réorienter au cours du déroulement de ma thèse. Ce qui s'est avéré une expérience très enrichissante. Au cours de ce travail, il a souvent attiré mon attention sur certains problèmes de conception et m'a consacré beaucoup de temps, Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

A mon maitre et président de jury de thèse Mr le professeur **TALEB Ahmed Mourad**

Nous vous remercions de l'honneur que vous nous avez fait en acceptant de présider notre jury. Nous vous remercions de votre enseignement et nous vous sommes très reconnaissants de bien vouloir porter intérêt à ce travail. Nous avons bénéficié, au cours de nos études, de votre enseignement clair et précis. Votre gentillesse, vos qualités humaines, votre modestie n'ont rien d'égal que votre compétence.

A mon maitre et examinateur de thèse Mr. **Noureddine BENTAIEB**

Vous nous avez fait un grand honneur en acceptant de me confier ce travail. Je vous remercie de votre patience, votre disponibilité, de vos encouragements et de vos précieux conseils. Votre compétence, votre dynamisme et votre rigueur ont suscité une grande admiration et un profond respect.

A mon maitre et examinatrice de thèse madame **Ouassila BENCHABILES**

Votre présence au sein de notre jury constitue pour moi un grand honneur. Par votre modestie, vous m'avez montré la signification morale de notre profession. Qu'il me soit permis de vous présenter à travers ce travail le témoignage de mon grand respect et l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Melle **Nadia CHEKIR**, Maitres de conférences classe A, à (USTHB), pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse en qualité examinatrice.

Mes sincères remerciements vont au Professeur **Mohamed TRARI**, qui m'a honoré de son aide et du suivi de ce travail avec efficacité et rigueur. Je lui serais reconnaissant pour les précieux conseils et les nombreuses discussions qui m'ont beaucoup aidée dans la réalisation de cette étude.

# Je dédie cette thèse

A mes chers père et mère

Vous avez toujours été pour moi un exemple des parents décents et honnêtes.

Papa, je veux honorer l'homme que tu es. Grâce à toi, j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité.

Chère maman, je tiens à te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension et ton soutien n'a cessé d'augmenter tout au long de mon parcours. Aucune dévotion ne peut exprimer l'amour, l'appréciation et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Cet humble travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez faits pour mon éducation et ma formation.

Je t'aime mon père et je t'aime beaucoup ma mère et j'implore le Tout-Puissant de t'accorder une bonne santé et une vie longue et heureuse.

Ma chère sœur

Je te remercie pour tout ce que tu m'as donné, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

J'aimerais remercier mes amis proche **Zeid. A, Hichem. M. S, Farouk. B, Salim Boudiaf** pour leurs soutiens et leurs disponibilités.

*« Enfin, et surtout, je veux me remercier moi.*

*Je veux me remercier d'avoir cru en moi.*

*Je veux me remercier de réaliser tout ce dur labeur.*

*Je veux me remercier de ne jamais abandonner.*

*Je veux me remercier d'être toujours généreux et d'essayer de donner plus  
que je ne reçois.*

*Je veux me remercier d'essayer de faire plus de bien que de mal.*

*Je veux me remercier d'être moi à tout moment. »*

## Résumé

Le monde industriel a besoin d'eau même si des quantités de celle-ci sont rejetées dans l'environnement. A cet effet, cette thèse est dédiée aux procédés classiques et procédés d'oxydation avancée tels que l'adsorption et la photo-réduction. L'adsorption des métaux lourds est un procédé relativement simple, peu coûteux, facile à mettre en œuvre et à forte capacité de recyclage. La photo catalyse hétérogène est une alternative prometteuse pour le traitement des contaminants présents dans l'eau. Le principe de la photolyse catalytique repose également sur le phénomène naturel de photolyse qui se produit dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires pour que les réactions photochimiques se produisent sont réunies. L'absorption du rayonnement de la longueur d'onde appropriée fait passer les molécules dans un état excité. A ce titre, ces procédés sont parfaitement compatibles avec un développement durable utilisant le rayonnement artificiel ou le soleil comme source d'énergie renouvelable. L'importance de cette étude réside dans le développement de nouveaux matériaux efficaces pour l'élimination et la réduction des ions  $Ni^{2+}$  par adsorption et photo-réduction, respectivement. En utilisant le spinelle  $MgCo_2O_4$  et l'ilménite  $CrFeO_3$  avec un système hétéro-system (25%  $CrFeO_3$ /75%  $TiO_2$ ). Comme ces deux types de semi-conducteurs différenciés ont été préparés pour la première fois par la voie nitrate et ça nouveauté dans ces applications. Les analyses physiques, chimiques, optiques et électrochimiques de ces deux matériaux ont été déterminées par différentes techniques telles que : DRX, MEB-EDX-Mapping, TEM-HRTEM, FTIR, ATG-DTG, BET, XPS et Potentiel ZETTA. Le but de notre travail est l'élimination du nickel sur le  $MgCo_2O_4$  et le l'hétéro-system (25%  $CrFeO_3$ -75%  $TiO_2$ ), pour permettre un déroulement optimal des expériences, il était important de prédéterminer les conditions opératoires pour la cinétique d'élimination par adsorption et photo-réduction des ions  $Ni^{2+}$ .

**Mots clés :** Photo-catalyse, adsorption,  $MgCo_2O_4$ ,  $CrFeO_3$ ,  $CrFeO_3/TiO_2$ , traitement des eaux, réduction de Nickel, réutilisation.

## ملخص

يحتاج العالم الصناعي إلى الماء حتى لو تم تصريف كميات منه في البيئة. تحقيقاً لهذه الغاية، هذه الأطروحة مخصصة للعمليات الكلاسيكية وعمليات الأكسدة المتقدمة مثل الامتزاز وتقليل الصور. يعد امتزاز المعادن الثقيلة عملية بسيطة نسبياً وغير مكلفة وسهلة التنفيذ وذات قدرة إعادة تدوير عالية. التحفيز الضوئي غير المتجانس هو بديل واعد لمعالجة الملوثات الموجودة في الماء. كما يعتمد مبدأ التحلل الضوئي التحفيزي أيضاً على ظاهرة التحلل الضوئي الطبيعية التي تحدث في البيئة عند استيفاء الشروط اللازمة لحدوث التفاعلات الكيميائية الضوئية. حيث يؤدي امتصاص الإشعاع ذي الطول الموجي المناسب إلى دخول الجزيئات إلى حالة الإثارة. على هذا النحو، فإن هذه العمليات متوافقة تماماً مع التنمية المستدامة باستخدام الإشعاع الاصطناعي أو الشمس كمصدر للطاقة المتجددة.

تكمُن أهمية هذه الدراسة في تطوير مواد فعالة جديدة لإزالة وتقليل أيونات النيكل ( $Ni^{2+}$ ) عن طريق الامتزاز والاختزال الضوئي، على التوالي. استخدام الإسبنيل  $MgCo_2O_4$  والإلمنيت  $CrFeO_3$  بنظام مغاير ( $CrFeO_3 / TiO_2$ ) حيث تم تحضير هذين النوعين من أشباه الموصلات المؤجلة لأول مرة عن طريق مسار النترات وهذه الحداثة في هذه التطبيقات.

تم تحديد التحليلات الفيزيائية والكيميائية والبصرية والكهروكيميائية لهاتين المادتين من خلال تقنيات مختلفة مثل:

DRX و MEB-EDX-Mapping و TEM-HRTEM و FTIR و ATG-DTG و BET و XPS و ZETTA الهدف من عملنا هو التخلص من النيكل على  $MgCo_2O_4$  و  $CrFeO_3$  بواسطة النظام غير المتجانس (25%  $CrFeO_3$ -75%  $TiO_2$ )، للسماح بالتقدم الأمثل للتجارب، كان من المهم التحديد المسبق لظروف التشغيل للخواص الحركية للقضاء عن طريق الامتزاز وتقليل الصور من أيونات  $Ni^{2+}$

**كلمات البحث:** الحفز الضوئي، الامتزاز،  $MgCo_2O_4$ ،  $CrFeO_3$ ،  $CrFeO_3 / TiO_2$ ، معالجة المياه، تقليل نيكل، إعادة الاستخدام.

## Abstract

The industrial world needs water even if quantities of it are discharged into the environment. To this end, this thesis is dedicated to classical processes and processes oxidation advanced such as: adsorption and photo-reduction. The adsorption of heavy metals is a relatively simple, inexpensive, easy to implement and high recycling capacity process. Heterogeneous photo-catalysis is a promising alternative for the treatment of contaminants present in water. The principle of catalytic photolysis is also based on the natural phenomenon of photolysis that occurs in the environment when the conditions necessary for photochemical reactions to occur are met. Absorption of radiation of the appropriate wavelength causes the molecules to go into an excited state. As such, these processes are perfectly compatible with sustainable development using artificial radiation or the sun as a source of renewable energy. The importance of this study lies in the development of new efficient materials for the removal and reduction of nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ions by adsorption and photo-reduction, respectively. Using spinel  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  and a hetero-system ( $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ ). As these two types of deferred semiconductors were first prepared by the nitrate route and this novelty in these applications. The physical, chemical, optical and electrochemical analyses of these two materials were determined by different techniques such as DRX, MEB-EDX-Mapping, TEM-HRTEM, FTIR, ATG-DTG, BET, XPS and ZETTA potential. The goal of our work is the elimination of nickel on  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CrFeO}_3$  by the hetero-system (25%  $\text{CrFeO}_3$ -75 %  $\text{TiO}_2$ ), to allow an optimal progress of the experiments, it was important to predetermine the operating conditions for the kinetics of elimination by adsorption and photo-reduction of  $\text{Ni}^{2+}$  ions.

**Keywords:** Photo-catalysis, adsorption,  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrFeO}_3$ ,  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ , water treatment, Nickel reduction, reuse.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Partie 1 : Recherche Bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur l'eau

I. 1 Eau .....	4
I. 2 Cycle de l'eau industrielle .....	4
I. 3 Prétraitement .....	4
I. 4 Adoucissement / Déminéralisation .....	4
I. 5 Qualité d'eau pour certains industriels .....	5
I. 5. 1 Eau purifiée .....	5
I. 5. 2 Eau réutilisée ou recyclée .....	5
I. 5.3 Eaux usées .....	5
I. 6 Distribution des Contamination et impact sur l'environnement.....	7
I. 6. 1 Contamination des sols .....	7
I. 6. 2 Contamination de l'air .....	7
I. 6. 3 Contamination de l'eau .....	7
I. 7 Impact sur l'homme .....	8

### Chapitre II : Théorie des Métaux Lourds

II. 1 Généralités sur les métaux .....	9
II. 2 Définition des métaux lourds .....	9
II. 3 Toxicité des métaux lourds .....	10
II. 4 Usage des métaux .....	10
II. 5 Réglementation sur l'organisation mondiale de la santé sur le nickel .....	10
II. 6 Normes de rejets et réglementation en Algérie .....	11
II. 7 Nickel .....	12
II. 7. 1 Généralités .....	12
II. 7. 2 Utilisation de Nickel .....	12
II. 7. 3 Toxicités du nickel .....	13

## Chapitre III : Procédés d'élimination des métaux lourds

III. 1 Traitement d'eau .....	14
III. 2 Technologie conventionnelle de traitement des effluents et leurs inconvenients .....	15
III. 2. 1 Traitement biologique .....	15
III. 2. 2 Traitement chimiques .....	15
III. 2. 3 Procédés d'oxydation avancés (POA's) .....	16
III. 2. 3. 1 Photo-catalyse hétérogène .....	17
III. 2. 3. 2 Principe de la photo-catalyse hétérogène .....	18
III. 3 Principe de base de la photo-catalyse .....	18
III. 4 Facteurs influençant le processus photo-catalytique .....	20
III. 5 Structure électronique des photo-catalyseurs (semi-conducteurs) .....	20
III. 6 Photo-catalyst et son exigence pour la photo-catalyse .....	22
III. 7 Type de semi-conducteurs .....	23
III. 8 Oxyde de Titan $TiO_2$ .....	23
III. 9 Mécanisme de génération d'espèces oxydantes .....	24
III. 10 Phénomène d'adsorption .....	25
III. 10. 1 Généralités sur l'adsorption .....	25
III. 10. 2 Types d'adsorption .....	26
III. 10. 2. 1 Adsorption physique (physisorption) .....	26
III. 10. 2. 2 Adsorption chimique (chimie-sorption) .....	26
III. 10. 3 Description du mécanisme d'adsorption .....	27
III. 10. 4 Différents adsorbants .....	28
III. 10. 5 Etude du phénomène d'adsorption .....	30
III. 10. 5. 1 Facteurs influençant sur l'adsorption .....	30
III. 10. 5. 2 Caractéristiques d'un adsorbant .....	30
III. 10. 5. 3 Caractéristiques d'un adsorbat .....	30
III. 11 Travaux antérieurs.....	32

## Partie 2 : Partie Expérimentale

### Chapitre IV : Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>

IV. 1. Réactifs chimiques utilisés .....	36
IV. 2. Synthèse du semi-conducteur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	37
IV. 3. Préparation de la solution mère de nickel (Ni <sup>2+</sup> ) .....	38
IV. 4. Mode opératoire des essais d'adsorption .....	39
IV. 5. Influence des conditions opératoires sur l'élimination des ions de Ni <sup>2+</sup> .....	41
IV. 5. 1. Effet du temps de contact .....	41
IV. 5. 2. Effet du pH .....	41
IV. 5. 3. Effet de la dose de semi-conducteur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	41
IV. 5. 4. Effet de la concentration initiale des ions Ni <sup>2+</sup> .....	42
IV. 5. 5. Effet de la température .....	42
IV. 6. Réutilisabilité du semi-conducteur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	42

### Chapitre V : Photo-réduction du Ni<sup>2+</sup>

V. 1. Réactifs chimiques utilisés .....	43
V. 2. Synthèse de l'ilmenite CrFeO <sub>3</sub> .....	44
V. 3. Caractérisation structurale des catalyseurs .....	45
V. 4. Préparation de l'hétéro-system CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	45
V. 5. Préparation des pastilles .....	46
V. 6. Préparation des électrodes .....	46
V. 7. Mode opératoire des essais de la photo-réduction du Ni <sup>2+</sup> .....	47
V. 8. Effet de rapport massique .....	50
V. 9. Effet du pH .....	50
V. 10. Effet de la dose de l'hétéro-system (25% CrFeO <sub>3</sub> / 75% TiO <sub>2</sub> ) .....	51
V. 11. Effet de la concentration initiale des ions Ni <sup>2+</sup> .....	51
V. 12. Réutilisabilité du l'hétéro-system (25% CrFeO <sub>3</sub> / 75% TiO <sub>2</sub> ) .....	51

### Chapitre VI : Méthodes d'analyses

VI. 1. Analyse par Diffractométrie de Rayons X (DRX) .....	52
VI. 2. Analyse par le Microscope électronique à Balayage (MEB / EDX) .....	53

VI. 3. Analyse par Microscopie électronique à Transmission (TEM / HERTEM)....	53
VI. 4. Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)....	54
VI. 5. Analyse de la surface spécifique (BET) .....	54
VI. 6. Analyse par Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) .....	54
VI. 7. Analyse de potentiel Zeta ( $\zeta$ ) .....	55
VI. 8. Analyse thermique (ATG-DTG) .....	55
VI. 9. Analyse par spectrométrie de réflectance diffuse UV-Visible (UV-Vis DRS) .....	56
VI.10. Caractérisations électrochimiques .....	57
VI. 10. 1. Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques .....	57
VI. 10. 2. Mesure de l'impédance à fréquence variables .....	58
VI. 10. 3. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky) .....	58

## **Partie 3 : Résultats et discussion**

### **Chapitre VII : Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>**

VII. 1. Analyse physico-chimique de MgCO <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	60
VII. 1. 1. Analyse par le diffractomètre de rayons X (DRX) .....	60
VII. 1. 2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) avec l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) .....	61
VII. 1. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	62
VII. 1. 4. Analyse BET .....	63
VII. 1. 5. Potentiel Zeta .....	64
VII. 1. 6. Analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	64
VII. 2. Etude paramétrique .....	66
VII. 2. 1. Effet du temps de contact .....	66
VII. 2. 2. Effet du pH .....	66
VII. 2. 3. Effet de la dose de semi-conducteur .....	67
VII. 2. 4. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat .....	68
VII. 2. 5. Effet de la température .....	69
VII. 3. Étude de la cinétique d'adsorption .....	70
VII. 3. 1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren) .....	70
VII. 3. 2. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre .....	72

VII. 4. Étude de l'équilibre d'adsorption .....	73
VII. 5. Application des isothermes d'adsorption .....	74
VII. 5. 1. Isotherme de Langmuir .....	74
VII. 5. 2. Isotherme de Freundlich .....	75
VII. 5. 3. Isotherme de Temkin .....	76
VII. 5. 4. Isotherme de Dubinin- Redushkevich .....	76
VII. 6. Étude thermodynamique de l'adsorption du nickel .....	78
VII. 7. Recyclabilité du Ni <sup>2+</sup> sur le spinelle MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	79

### **Chapitre VIII : Photo-réduction du Ni<sup>2+</sup>**

VIII. 1. Analyse physique-chimique pour le CrFeO <sub>3</sub> et l'hétéro-système CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (25%/ 75%) .....	82
VIII. 1. 1. Diffractomètre de rayons X (DRX) (25 % CrFeO <sub>3</sub> / 75% TiO <sub>2</sub> )....	82
VIII. 1. 2. Modèle de raffinement de Rietveld de l'ilménite CrFeO <sub>3</sub> .....	83
VIII. 1. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB) avec l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), équipé par le Mapping .....	85
VIII. 1. 3. 1. MEB-EDX pour CrFeO <sub>3</sub> .....	85
VIII. 1. 3. 2. MEB / EDX et Mapping pour CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	86
VIII. 1. 4. Analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution TEM- HRTEM pour CrFeO <sub>3</sub> .....	87
VIII. 1. 5. Analyse thermogravimétrique ATG/ DTG .....	87
VIII. 1. 6. Analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938) .....	88
VIII. 1. 7. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	90
VIII. 1. 8. Analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	90
VIII. 1. 9. Conductivité électrique .....	92
VIII. 1. 10. Réflectance (Mesure du gap) .....	93
VIII. 2. Etude photo-électrochimique .....	94
VIII. 2. 1. Mott-Schottky .....	98
VIII. 3. Diagramme d'énergie .....	99
VIII. 4. Etude paramétrique .....	101
VIII. 4. 1. Effet du rapport massique .....	101
VIII. 4. 2. Effet de pH .....	102
VIII. 4. 3. Effet de la dose du catalyseur .....	103

VIII. 4. 4. Effet de la concentration initiale des ions de Ni <sup>2+</sup> .....	104
VIII. 5. Cinétique de photo-réduction de Ni <sup>2+</sup> .....	105
VIII. 6. Etude comparative entre les différentes sources de lumière .....	106
VIII. 7. Etude de réutilisabilité du photo-catalyseur .....	107
Conclusion Générale.....	110

## Références bibliographiques

## Annexe

# Nomenclature

## Symboles

<b>b</b>	Constante de Langmuir	<b>L/g</b>
<b>B</b>	Variation de l'énergie d'adsorption	<b>J/mol</b>
<b>c<sup>2</sup></b>	Qualité d'ajustement	
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration d'équilibre	<b>mg/L</b>
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentration résiduelle de Ni <sup>2+</sup>	<b>mg/L</b>
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentration initiale	<b>mg/L</b>
<b>C<sub>s</sub></b>	Solubilité du soluté	
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentration de Ni <sup>2+</sup> au temps (t)	<b>mg/L</b>
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale de Ni <sup>2+</sup>	<b>mg/L</b>
<b>D</b>	Taille moyenne des nanocristallines	<b>nm</b>
<b>d</b>	L'espacement du réseau du cristal	
<b>h<sub>v</sub></b>	Energie du photon	<b>eV</b>
<b>k<sub>app</sub></b>	Constante de vitesse apparente	<b>min<sup>-1</sup></b>
<b>K<sub>c</sub></b>	Constante thermodynamique de distribution d'adsorption	
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich qui est relative à la capacité maximale d'adsorption (q <sub>m</sub> )	<b>(mg/g) (L/g)<sup>1/n</sup></b>
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Temkin tel que K <sub>F</sub> est une constante d'adsorption	<b>(L/mg)</b>
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre	<b>min<sup>-1</sup></b>
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre	<b>g/mg min</b>
<b>m</b>	Masse de l'adsorbant	<b>g</b>
<b>n</b>	Partie réelle	
<b>N<sub>A</sub></b>	Densité des trous	
<b>q<sub>e</sub></b>	Capacité d'adsorption à l'équilibre	<b>mg/g</b>
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacité d'adsorption maximale	<b>mg/g</b>
<b>q<sub>t</sub></b>	Capacité d'adsorption à l'instant (t)	<b>mg/g</b>
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits (8,314)	<b>J/mol K</b>
<b>R<sub>b</sub></b>	Facteur R de Bragg	
<b>R<sub>exp</sub></b>	Facteur R attendu	

<b>R<sub>wp</sub></b>	Pondéré du profil	
<b>s</b>	Coefficient de diffusion	
<b>T</b>	Température absolue	<b>K</b>
<b>t</b>	Temps	<b>min</b>
<b>V</b>	Volume de la solution	<b>L</b>
<b>V<sub>BP</sub></b>	Potentiel de la bande plate	
<b>X</b>	Masse adsorbée à l'équilibre	<b>mg</b>
<b>ΔG<sup>0</sup></b>	Variation de l'énergie de Gibbs	<b>kJ/mol</b>
<b>ΔH<sup>0</sup></b>	Variation d'enthalpie	<b>kJ/mol</b>
<b>ΔS<sup>0</sup></b>	Variation d'entropie	<b>J/mol K</b>

## Symboles Grecs

<b>α<sub>λ</sub></b>	Coefficient d'adsorption optique	<b>cm<sup>-1</sup></b>
<b>β</b>	Pleine largeur à l'intensité mi- maximale (FWHM) (en radians)	
<b>ε</b>	Potentiel de Polanyi	
<b>ε<sub>i</sub></b>	Partie diélectrique complexe	
<b>ε<sub>r</sub></b>	Partie diélectrique réelle	
<b>λ</b>	Longueur d'onde des rayons X (1,5418)	<b>Å</b>
<b>σ</b>	Conductivité électrique	
<b>Θ</b>	Angle d'incidence	
<b>Θ</b>	Angle de Bragg du pic d'intérêt	

## Abréviations

<b>CB</b>	Bande de conduction
<b>E<sub>a</sub></b>	Energie d'activation
<b>E<sub>g</sub></b>	Energie de la bande interdite
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>IARC</b>	International Agency for Research on Cancer
<b>ICP-AES</b>	Spectrométrie atomique émission
<b>ICP-MS</b>	Plasma à couplage inductif - masse spectrométrie

<b><i>k</i></b>	Partie imaginaire
<b>Ni</b>	Nickel
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>SAA</b>	Spectrométrie atomique absorption
<b>S<sub>BET</sub></b>	Surface spécifique BET
<b>SC</b>	Semi-conducteurs
<b><math>\nu</math></b>	Fréquence de la source d'énergie d'excitation
<b>VB</b>	Bande de valence
<b>WHO</b>	World Health Organisation
<b><math>\Phi</math></b>	Travail de sortie du spectromètre

# Liste des tableaux

## Partie 1 : Recherche Bibliographique

### 1. II. Théorie des Métaux Lourds

<b>Tableau II. 1</b> : Réglementation de l'organisation mondiale de la santé.....	<b>10</b>
<b>Tableau II. 2</b> : Valeurs limites des paramètres de rejet liquide industriel (Décret n°06-141).....	<b>11</b>

### 1. III. Procédés d'élimination des métaux lourds

<b>Tableau III. 1</b> : la différence entre la physisorption et la chimie-sorption (Hamouche, 2013).....	<b>26</b>
<b>Tableau III. 2</b> : Comparaison de l'efficacité de dégradation de Ni <sup>2+</sup> sur CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> avec d'autres photo-réductions rapportées.....	<b>32</b>
<b>Tableau III. 3</b> : l'étude de comparaison de <i>p</i> -CrFeO <sub>3</sub> préparer par la méthode de nitrate et <i>p</i> -CrFeO <sub>3</sub> préparer par d'autre m'méthode de synthèse.....	<b>33</b>
<b>Tableau III. 4</b> : L'étude comparative de MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a été préparée par voie nitrate avec MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> préparé par d'autres méthodes et différentes applications.....	<b>34</b>
<b>Tableau III. 5</b> : L'étude comparative du MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> avec d'autres charbons actifs et d'autres spinelles avec adsorption de Ni <sup>2+</sup> .....	<b>35</b>

## Partie 2 : Méthodes des préparations et analyse

### Chapitre IV : Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>

<b>Tableau IV. 1</b> : Les réactifs chimiques utilisés.....	<b>36</b>
---	-----------

### Chapitre V : Photo-réduction des ions Ni<sup>2+</sup>

<b>Tableau V. 1</b> : Les réactifs chimiques utilisés.....	<b>43</b>
--	-----------

## Partie 3 : Résultats et discussion

### Chapitre VII : Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>

<b>Tableau VII. 1</b> : Les paramètres cinétiques des pseudo-modèles de premier et second ordre calculés pour l'adsorption de Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>73</b>
---	-----------

<b>Tableau VII. 2 :</b> Les paramètres des quatre modèles d'isothermes d'adsorption de Ni <sup>2+</sup> obtenus après linéarisation.....	<b>77</b>
<b>Tableau VII. 3 :</b> Le facteur sans dimension R <sub>L</sub> pour l'adsorption de Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>78</b>
<b>Tableau VII. 4 :</b> Paramètres thermodynamiques.....	<b>79</b>

### **Chapitre VIII : Photo-réduction du Ni<sup>2+</sup>**

<b>Tableau VIII. 1 :</b> Les paramètres structurels et les facteurs de fiabilité qui constituent le profil pondéré.....	<b>84</b>
<b>Tableau VIII. 2 :</b> Paramètres électrochimiques du tracé EIS-Nyquist de CrFeO <sub>3</sub> dans l'obscurité et la lumière obtenus en ajustant EIS avec un modèle de circuit équivalent.....	<b>98</b>
<b>Tableau VIII. 4 :</b> Les constantes cinétiques et les demi-vies de réaction pour différentes doses de catalyseur et la concentration de Ni <sup>2+</sup> .....	<b>105</b>
<b>Tableau VIII. 5 :</b> Constantes cinétiques et demi-vie de réaction entre la lumière visible et la lumière solaire.....	<b>107</b>

# Liste des figures

## Partie 1 : Recherche Bibliographique

### Chapitre I : Généralité sur L'eau

Figure I. 1 : Cycle de l'eau industrielle.....	6
--	---

### Chapitre III : PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS

Figure III. 1 : photo-excitation schématique dans un photo-catalyseur à semi-conducteur suivie de voies de désexcitation.....	19
Figure III. 2 : Modification de la structure électronique d'un composé semi-conducteur lorsque le nombre N d'unités monomériques présentes augmente de l'unité à des grappes de plus de 2000 unités.....	21
Figure III. 3 : Structures cristallines rutile (a), anatase (b) et brookite (c) du TiO <sub>2</sub> .....	23
Figure III. 4 : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant (De Flora & Wetterhahn, 1989).....	28

## Partie 2 : Méthodes des préparations et analyse

### Chapitre IV : Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>

Figure IV. 1 : Le diagramme des différentes étapes pour synthétiser le spinelle MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	38
Figure IV. 2 : Poudre de spinelle MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	38
Figure IV. 3 : Mode opératoire des essais d'adsorption.....	39
Figure IV. 4 : Méthode de complexation.....	40

### Chapitre V : Photo-réduction des ions Ni<sup>2+</sup>

Figure V. 1 : Diagramme de différentes étapes pour synthétiser l'ilménite CrFeO <sub>3</sub> .....	44
Figure V. 2 : Poudre de l'ilménite CrFeO <sub>3</sub> .....	45
Figure V. 3 : Poudre de L'oxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	45
Figure V. 4 : Préparation de l'hétéro-system CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	46

<b>Figure V. 5</b> : Les spectres de distribution de (a) la lumière solaire et (b) la lampe au tungstène.....	<b>47</b>
<b>Figure V. 6</b> : Mode opératoire des essais de la photo-réduction du Ni <sup>2+</sup> .....	<b>48</b>
<b>Figure V. 7</b> : Spectre d'absorption des ions Ni <sup>2+</sup> en présence de DMG.....	<b>49</b>
<b>Figure V. 8</b> : Courbe d'étalonnage des ions Ni <sup>2+</sup> .....	<b>50</b>

### **Chapitre VI : Méthodes d'analyses**

<b>Figure VI. 1</b> : Dispositif de mesures électrochimiques.....	<b>58</b>
---	-----------

## **Partie 3 : Résultats et discussion**

### **Chapitre VII : Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>**

<b>Figure VII. 1</b> Le diagramme de diffraction des rayons X de MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> préparé par voie nitrate.....	<b>60</b>
<b>Figure VII. 2</b> les images MEB (a) avant et (b) après adsorption de Ni <sup>2+</sup> , l'analyse EDX avant (c) et après adsorption de Ni <sup>2+</sup> (d).....	<b>61</b>
<b>Figure VII. 3</b> Le spectre FTIR de MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>62</b>
<b>Figure VII. 4</b> L'isotherme d'adsorption N <sub>2</sub> de MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>63</b>
<b>Figure VII. 5</b> Potentiel Zeta de MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>64</b>
<b>Figure VII. 6</b> Spectre XPS du composite MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a) spectre relevé, (b) Mg 2p, (c) Co 2p et (d) O 1s.....	<b>65</b>
<b>Figure VII. 7</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>66</b>
<b>Figure VII. 8</b> Effet du pH sur le rendement d'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ([Ni <sup>2+</sup> ] = 50 mg/L, dose de semi-conducteur = 0,5 g/L, T = 20 °C).....	<b>67</b>
<b>Figure VII. 9</b> Effet de la dose de SC sur le rendement d'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>68</b>
<b>Figure VII. 10</b> Effet de la concentration sur le rendement d'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>69</b>
<b>Figure VII. 11</b> Effet de la température sur le rendement d'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> sur MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>70</b>
<b>Figure VII. 12</b> Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption des ions Ni <sup>2+</sup> sur le MgCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à différentes concentrations initiales [C <sub>0</sub> = 50 mg/L, pH = 6 et la dose (SC) = 0,5 g/L].....	<b>71</b>

<b>Figure VII. 13</b> Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur le $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ à différentes Températures [ $C_o = 75$ mg/L, pH = 5 et dose (SC) = 0,3 g/L].....	<b>71</b>
<b>Figure VII. 14</b> cinétique de pseudo deuxième ordre de l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur le $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ à différentes concentrations initiales [ $C_o = 50$ mg/L, pH = 6 et dose (SC) = 0,5 g/L].....	<b>72</b>
<b>Figure VII. 15</b> cinétique de pseudo deuxième ordre de l'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur le $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ à différentes températures [ $C_o = 50$ mg/L, pH = 6 dose (SC)= 0,5 g/L].....	<b>72</b>
<b>Figure VII. 16</b> Isotherme d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur le semi-conducteur $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .....	<b>74</b>
<b>Figure VII. 17</b> Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .....	<b>75</b>
<b>Figure VII. 18</b> Isotherme de Freundlich d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .....	<b>75</b>
<b>Figure VII. 19</b> Isotherme de Temkin d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ...	<b>76</b>
<b>Figure VII. 20</b> Isotherme de Dubinin- Redushkevich d'adsorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .....	<b>76</b>
<b>Figure VII. 21</b> Évolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ .....	<b>79</b>
<b>Figure VII. 22</b> La recyclabilité du $\text{Ni}^{2+}$ sur le spinelle $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .....	<b>80</b>

### **Chapitre VIII : Photo-réduction du $\text{Ni}^{2+}$**

<b>Figure VIII. 1</b> : le modèles DRX de (a) $\text{CrFeO}_3$ (b) $\text{TiO}_2$ (c) et l'hétéro-système 25% $\text{CrFeO}_3$ / 75 % $\text{TiO}_2$ .....	<b>83</b>
<b>Figure VIII. 2</b> (a) Le modèle de raffinement de Rietveld de l'ilménite $\text{CrFeO}_3$ (b) Vue polyédrique de la structure.....	<b>84</b>
<b>Figure VIII. 3</b> (a) Micrographie MEB, typique du spectre EDX de l'ilménite $\text{CrFeO}_3$ (b).....	<b>85</b>
<b>Figure VIII. 4</b> (a) Microscopie électronique à balayage (MEB) (b) Modèle EDS (c) Images de cartographie élémentaire (Mapping) de 25 % $\text{CrFeO}_3$ / 75 % $\text{TiO}_2$ .....	<b>86</b>
<b>Figure VIII. 5</b> Images TEM-HRTEM du nano-composite $\text{CrFeO}_3$ .....	<b>87</b>
<b>Figure VIII. 6</b> Analyse combinée TG - DTA de $\text{CrFeO}_3$ synthétisé à partir de précurseur de nitrate (voir texte).....	<b>88</b>

<b>Figure VIII. 7</b> Analyse d'adsorption-désorption N <sub>2</sub> de 25% CrFeO <sub>3</sub> / 75% TiO <sub>2</sub> et de CrFeO <sub>3</sub> (insert).....	<b>89</b>
<b>Figure VIII. 8</b> Spectre FT-IR de CrFeO <sub>3</sub> préparé par voie nitrate.....	<b>90</b>
<b>Figure VIII. 9</b> Le spectre XPS de 25 % CrFeO <sub>3</sub> /75 % TiO <sub>2</sub> (a) spectre d'étude, (b) C1 s, (c) Ti 2p, (d) O 1s, (e) Cr 2p et (f) Fe 2p.....	<b>91</b>
<b>Figure VII. 10</b> Variation thermique de la conductivité électrique de l'ilménite CrFeO <sub>3</sub> .....	<b>92</b>
<b>Figure VIII. 11</b> La variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (hν) de CrFeO <sub>3</sub> .....	<b>93</b>
<b>Figure VIII. 12</b> Activité photo-électrochimique de l'électrode CrFeO <sub>3</sub> en solution (0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Voltamétrie cyclique à 5 mV/s.....	<b>94</b>
<b>Figure VIII. 13</b> Voltamétrie linéaire dans l'obscurité et sous éclairage visible	<b>95</b>
<b>Figure VIII. 14</b> Diagrammes de Nyquist.....	<b>96</b>
<b>Figure VIII. 15</b> Le diagramme de Bode.....	<b>96</b>
<b>Figure VIII. 16</b> Données d'ajustement et leur modèle de circuit équivalent pour l'ajustement (encart).....	<b>97</b>
<b>Figure VIII. 17</b> La courbe de Mott–Schottky (C <sup>-2</sup> - E) tracée à 10 kHz.....	<b>99</b>
<b>Figure VIII. 18</b> Le diagramme des bandes d'énergie de l'hétéro-système CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> - électrolyte.....	<b>100</b>
<b>Figure VIII. 19</b> Effet du rapport massique CrFeO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> sur la photo-réduction Ni <sup>2+</sup> dans les systèmes simples et binaires, (pH ~ 7,2, C <sub>o</sub> = 20 mg/L, dose de catalyseur = 0,5 g/L).....	<b>102</b>
<b>Figure VIII. 20</b> Effet du pH sur les performances de réduction du Ni <sup>2+</sup> sous lumière visible (dose de catalyseur = 0,5 g/L et C <sub>o</sub> ~ 20 mg/L).....	<b>103</b>
<b>Figure VIII. 21</b> Effet de la dose de catalyseur sur la réduction de Ni <sup>2+</sup> avec CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> sous lumière visible (pH ~ 7,2 et C <sub>o</sub> ~ 20 mg/L) ; Insérer : la dose optimale du catalyseur.....	<b>104</b>
<b>Figure VIII. 22</b> (a) Effet de la concentration initiale sur la photo-réduction de Ni <sup>2+</sup> sur CrFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (pH ~ 7,2 et dose de catalyseur = 0,75 g/L) (b) Cinétique de premier ordre à différentes concentrations initiales (C <sub>o</sub> ).....	<b>105</b>
<b>Figure VIII. 23</b> (a) Les tracés comparatifs de la réduction de Ni <sup>2+</sup> entre la lumière visible et le rayonnement solaire (pH ~ 7,2, C <sub>o</sub> ~ 15 mg/L, dose de catalyseur = 0,75 g/L) (b) Modèle de cinétique de premier ordre.....	<b>106</b>

**Figure VIII. 24** La photo-réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  sur quatre cycles successifs en présence de  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  ( $C_o = 15\text{mg/L}$ , dose de catalyseur =  $0,75\text{ g/L}$  et  $\text{pH} \sim 7,2$ )..... **108**

# **Introduction Générale**

L'eau est le composant principal et la ressource précieuse nécessaire à la vie. Au cours des dernières décennies, le monde connaît une croissance démographique importante, ce qui signifie une consommation considérable, qui a conduit au développement industriel actuel [1], ce qui a conduit à la forte augmentation des volumes d'eaux usées industrielles en milieu urbain et zones agricoles [2]. On sait que chaque industrie a ses propres déchets, qui peuvent polluer le milieu aquatique malgré le traitement traditionnel de ces rejets [3]. Entraînant des effets nocifs tant sur la santé humaine que sur l'écosystème et sur l'environnement (sol, air et eau). Les déchets peuvent se présenter sous la forme de polluants toxiques qui polluent l'environnement en général [4]. Cela est dû à la production de grandes quantités de métaux lourds comme le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome, le fer, le nickel et le cobalt qui ne sont pas biodégradables, avec une densité élevée ( $5 \text{ g/cm}^3$ ) et sont au-dessus des concentrations seuils requises selon les normes de l'OMS [6-7]. Contrairement aux polluants organiques [5] tels que les pesticides, les colorants et les résidus médicamenteux. Ils sont toxiques et peuvent intervenir dans le métabolisme cellulaire, même à de très faibles concentrations, leurs rejets dans l'eau est souvent incontrôlé, posant ainsi des problèmes environnementaux [8]. Leurs toxicités dépendent des formes chimiques, du degré d'oxydation, de la concentration et du taux d'accumulation dans le corps humain à chaque étape de la chaîne alimentaire [9].

Pour remédier à cette pollution métallique, un grand nombre des travaux de recherche ont été réalisés afin de réduire ces métaux lourds présents dans l'eau. Les polluants inorganiques comme les métaux lourds entre dans les marchés industriels, ils peuvent intervenir dans les eaux de rejet. Le nickel est un élément dangereux à forte mobilité. Il est classé comme cancérigène et cible le système du corps humain compte tenu de sa toxicité et de son rejet incontrôlé par de nombreuses industries comme les raffineries [10] et la galvanoplastie [11]. Ce dernier qui contient selon les procédés des taux variables, mais très élevés (supérieures aux normes).

A cet égard, plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature pour leur élimination telles que la coagulation-floculation [12], l'électro-réduction [13], la réduction électrochimique [14], l'électrocoagulation [15], les procédés biologiques [16-17], les membranes [18], l'échange d'ions procédé [19], l'adsorption [20-21] et photo-catalyse [22-24]. La plupart n'ont pas atteint une bonne élimination, alors notre travail de thèse consiste justement à apprécier une modeste contribution qui vise à élaborer un procédé efficace et écologique pour éliminer les ions toxique de Nickel. Parmi ces procédés, l'adsorption est relativement simple, peu coûteuse, facile à manipuler et possède une grande capacité de recyclage [25] grâce à un procédé de désorption approprié [26]. Cette technique dépend de la morphologie structurale et de la composition chimique des matériaux mis en jeu. Le charbon actif a été largement utilisé dans l'adsorption de divers polluants (colorants, pesticides, produits

pharmaceutiques et ions métalliques) [27-28]. Il est avantageux par ses coûts de traitement inférieur et sa flexibilité de fonctionnement. Sa nature adsorbant et sa surface poreuse ont une bonne capacité d'élimination des polluants inorganiques. Cependant, le principal inconvénient est qu'il ne peut pas être complètement réactivé et sa récupération n'est pas facile à mettre en œuvre [29]. Cependant, en raison de son coût élevé, certaines recherches récentes se sont concentrées sur les nanomatériaux inorganiques [30]. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux pour éliminer les métaux lourds. Parmi les oxydes, la famille des spinelles joue un rôle important dans l'adsorption des métaux lourds. Par conséquent, les recherches actuelles s'appuient sur le développement de méthodes de protection du milieu aquatique avec des matériaux à fort pouvoir d'adsorption [31]. L'adsorption reste un processus incomplet de traitement et d'élimination des polluants, et pour cela nous avons pu rechercher une alternative complémentaire et nécessaire à la destruction des polluants.

La photo-catalyse est une technologie prometteuse dans le domaine des technologies vertes et un processus catalytique se produisant à la surface des matériaux semi-conducteurs sous l'irradiation de photons. Il s'agit d'un processus chimique important qui sous-tend le développement d'énergies renouvelables critiques et de technologies environnementales telles que la purification photo-catalytique de l'eau et de l'air. Actuellement, les applications pratiques de cette technique est très attrayante sont cependant fortement limitées en raison de la faible probabilité de séparation du trou d'électron photo-induit. Paires dans les photo-catalyseurs (semi-conducteurs) les plus stables. Par conséquent, le grand défi pour les chercheurs dans le domaine de la photo-catalyse est de développer les photo-catalyseurs qui améliorent la séparation des porteurs de charge fournissant une application industrielle pour l'assainissement de l'environnement. La photo-réduction est un processus efficace aux faibles concentrations et aussi propre. Elle est tout à fait indiquée comme moyen de traitement mondial, même en Algérie on peut utiliser cette technique à cause de l'énergie solaire qui surplombe le bassin méditerranéen, et on sait que cette énergie est peu coûteuse et disponible en presque trois saisons. Cette technique est fortement recommandée en raison de son faible coût [32] pour la dépollution de l'eau [33], de l'air [34] et du sol [35], ainsi que pour la production d'hydrogène [36-39]. L'utilisation de ces procédés est également restée limitée. Cela a conduit à la nécessité de fabriquer des semi-conducteurs à base de produits non toxiques, peu coûteux et chimiquement stables. D'autre part, le développement de nouvelles méthodes respectueuses de l'environnement pour détruire les polluants inorganiques de l'air et des eaux usées est devenu une autre tâche impérative.

La technologie de séparation photo-catalytique de l'eau et l'adsorption à base de semi-conducteurs pour la réduction et l'élimination des ions  $Ni^{2+}$  par la photo-réduction et l'adsorption,

respectivement. Peut être considérée comme l'une des approches les plus importantes pour résoudre à la fois la crise énergétique mondiale et la pollution de l'environnement.

Notre travail est consacré sur trois grandes parties et nous avons inclus dans chaque partie des chapitres détaillés pour bien comprendre l'objectif de notre étude :

Nous présentons dans la partie bibliographique une synthèse sur la pollution des eaux et les métaux lourds ainsi que leurs toxicités, l'adsorption et les matériaux utilisés en adsorption. Des rappels détaillés sur la photo-catalyse et la photo-réduction ainsi que les matériaux utilisés ont été abordés.

Dans la deuxième partie, nous présentons le matériel et les méthodes de synthèse, les modes opératoires, les réactifs et les catalyseurs utilisés et à la fin les différentes caractérisations utilisées dans ce travail :

À cet égard, nous avons rapporté pour la première fois la synthèse de spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  et l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  par voie nitrate et sa faisabilité pour l'adsorption et la photo-réduction sous éclairage solaire et artificiel de  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivement. La préparation de notre hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  par pourcentage a été effectuée. Pour la caractérisation physico-chimiques des photo-catalyseurs obtenus par différentes méthodes sont présenter tels que ; la diffraction des rayons X (DRX), analyse (MEB/EDX) et mapping, (XPS), spectroscopie FTIR, mesure BET, potentiel zêta et ATG. Les caractérisations optiques et électrochimiques ont été étudiées pour construire le diagramme d'énergie de l'hétéro-système et prédire les réactions inter-faciales.  $\text{CrFeO}_3$  est attractif pour la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ , tout ça sera également présenté.

La troisième partie étant consacrée aux les résultats et les discussions de traitement des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par adsorption et par photo-réduction. L'influence des paramètres physiques sera également présentée. Nous détaillerons aussi les isothermes d'adsorption et les cinétiques de l'adsorption et de la photo-réduction.

Une conclusion générale des travaux sera présentée, en mettant en exergue les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives proposées

# **Partie 1 : Recherche**

## **Bibliographique**

# **Chapitre I :**

## **Généralités sur l'eau**

## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous montrons l'importance de l'eau dans les domaines industriels, tels que les raffineries, les industries de teinture, les industries pharmaceutiques, et les énormes quantités d'eau utilisées pour nettoyer diverses machines et refroidir plusieurs fluides (pétrole brut). Nous citerons en exemple les eaux évacuées par les raffineries qui causent d'innombrables déchets jetés dans l'environnement. Il en résultera donc différentes contaminations comme : la contamination des sols, contamination de l'air et ce qui nous importe, c'est la contamination des océans et de l'eau potable.

### **1.1 Eau**

L'impact de l'industrie sur le milieu aquatique provient principalement de l'utilisation de l'eau dans les processus de production et du rejet des eaux usées dans le milieu naturel. De nombreuses activités industrielles utilisent de grandes quantités d'eau dans la fabrication de leurs produits (utilisation de l'eau de javel, bisulfite de sodium, enzymes, les colles...) [40]. L'industrie est responsable de la moitié de la consommation d'eau au monde. L'utilisation de l'eau à des fins industrielles augmente en fonction des revenus des pays. De 10 % dans les pays à faible revenu et à revenu moyen inférieur, elle passe à 59 % dans les pays à revenu élevé.

### **1. 2 Cycles de l'eau au niveau industrielle**

Les principales catégories de qualité de l'eau restent les mêmes dans les industries qu'ont des besoins en eau différents comme : l'approvisionnement en eau [41], l'eau pour ouvrages industriels (y'a compris les réseaux de distribution de fluides) [42]. Les tours de refroidissement et chaudières à usage industriel [43], on peut voir tout ça dans les industries de raffineries et les boîtes pharmaceutique sera présenté sous forme ; l'eau purifiée [44], microélectronique, pharmaceutique et cosmétique, évacuation des boues et gestion ; recyclage ou réutilisation de l'eau.

### **I. 3 Prétraitement**

Pour assurer la préparation et la protection des équipements, cela nous oblige à prétraiter l'eau (un prétraitement), pour prouver que les contaminants les plus fins ont été éliminés [45]. Ceci est souvent destiné à éliminer les matières en suspension et le chlore.

### **I. 4 Adoucissement / Déminéralisation**

L'adoucissement et la déminéralisation forment la base de la production d'eau de processus et d'alimentation [46]. Ils sont utilisés pour retirer ou déminéraliser des sels qui peuvent

être nuisibles aux cycles de chauffage ou de refroidissement ou à la fabrication de produits [47].

## **I. 5 Qualité d'eau pour certains industriels**

### **I. 5. 1 Eau purifiée**

Certaines industries exigent une eau de haute qualité et pour cela la production d'eau pure est très importante. Là où il existe des techniques standards pour fournir et produire cette eau, qui sont les suivantes : les résines échangeuses d'ions [48] et l'osmose inverse [49]. De nos jours, il existe des systèmes hautes performances qui incluent l'ionisation des électrodes qui offrent un degré d'efficacité plus élevé et sont faciles à utiliser. On note la qualité de cette eau (eau ultra pure) dans la fabrication de la microélectronique et des semi-conducteurs, comme elle apparaît également dans d'autres industries comme la pharmacie ou la cosmétique, où l'on distingue l'eau pure et l'eau ultra pure avec des équipements différents. A l'issue de la production de cette eau, les anneaux de distribution et de stockage sont considérés comme un élément essentiel pour assurer sa qualité avant le point d'utilisation.

### **I. 5. 2 Eau réutilisée ou recyclée**

Sur les sites industriels, il existe des problématiques actuelles de recyclage et la réutilisation de l'eau. Cela est dû à plusieurs facteurs, notamment :

- La réduction du coût du traitement et de l'élimination de l'eau et des effluents.
- Augmenter la capacité de production sans avoir besoin d'installer une unité de traitement des eaux usées supplémentaire.
- La récupération des matières premières réduit la charge hydraulique de la station d'épuration.
- Réduire la production de boues.

### **I. 5.3 Eaux usées**

Le traitement des eaux usées permet aux industriels d'assurer que leur processus de production ne porte pas atteinte à l'environnement. La majorité de la pollution chimique organique ou inorganique synthétique provient de sources industrielles comme : les usines chimiques [50] et pétrochimiques [51], les raffineries [52], l'industrie pharmaceutique [53], l'industrie du fer et de l'acier, le traitement du bois, la fabrication de la pâte et du papier et les industries agroalimentaires [54]. Les sources industrielles de métaux lourds comprennent le déversement de solutions chargées de métaux lourds et le traitement de ces métaux ; l'utilisation des métaux et des composés métalliques

pour la fabrication des peintures [55], des matières plastiques [56] et des piles [57], le fonctionnement des tanneries [58]. C'est notre objectif de cette étude de réduction des métaux lourds comme le nickel.

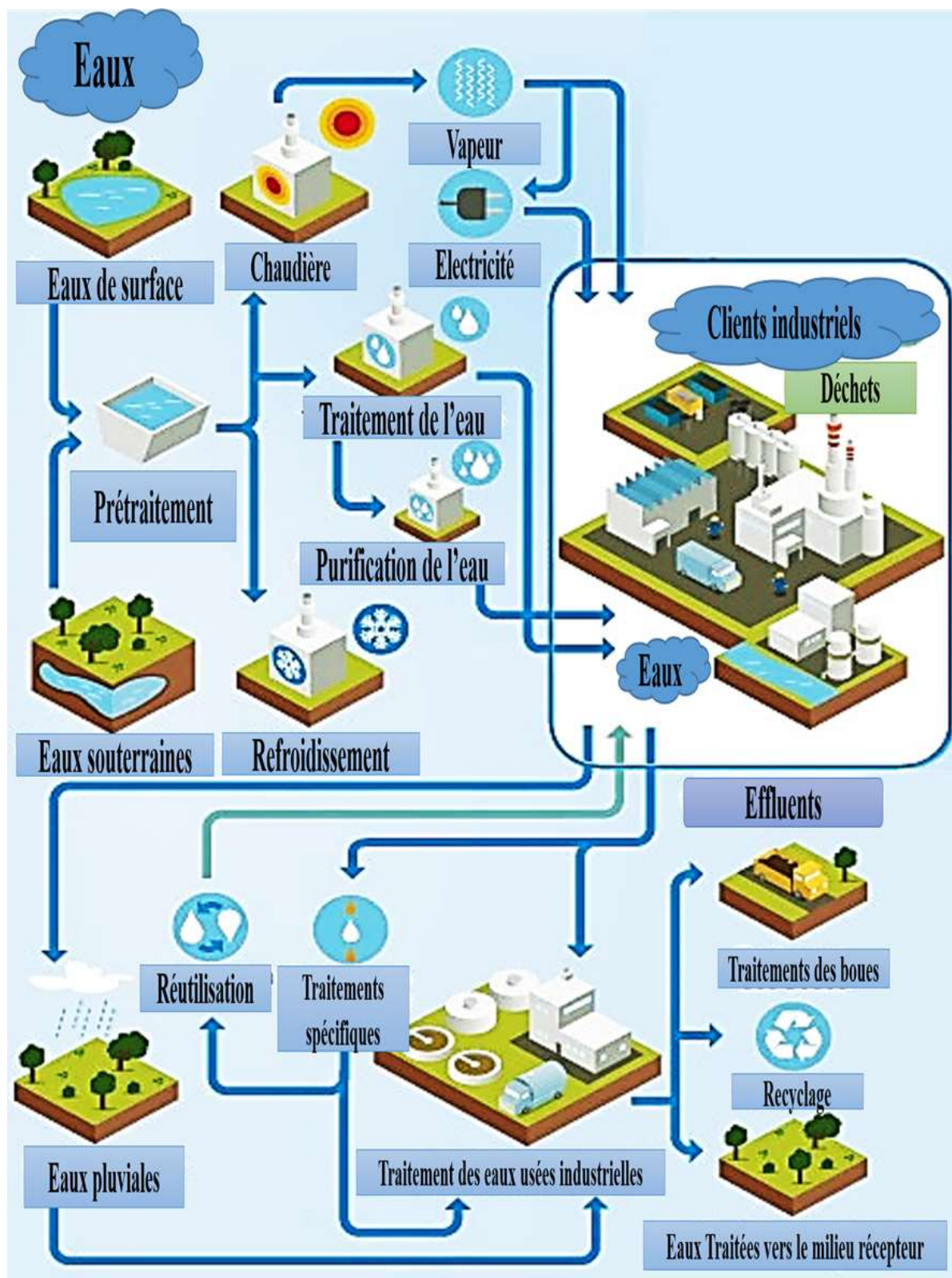


Figure I. 1 : Cycle de l'eau industrielle.

Le traitement peut être décrit en trois étapes principales :

- **Traitement primaire** : tamisage (dégrillage), clarification et flottation [64].
- **Traitement secondaire** : traitement aérobie, anaérobie [65] et séparation des boues [66].
- **Traitement tertiaire** : c'est une étape finale de traitement peut inclure une POA's, et le traitement physique-chimique.

## **I. 6 Distribution des Contamination et impact sur l'environnement**

### **I. 6. 1 Contamination des sols**

Les métaux peuvent être fixés dans les sédiments et les roches ou mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont faibles et n'ont pas d'impact sur l'environnement. Mais à mesure que les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, des concentrations accrues deviennent une menace directe pour l'environnement en raison de leur disponibilité accrue pour les plantes. De plus, ces dernières années, les pluies acides ont augmenté la mobilité des métaux dans le sol et donc leur concentration dans les produits agricoles [59].

### **I. 6. 2 Contamination de l'air**

Les sources principales des métaux en suspension dans l'air sont les sources fixes. On trouve la plupart des éléments dans les particules atmosphériques à l'état de traces et ces derniers se voient soumis à une combustion à température très élevée, de la métallurgie, des véhicules, des incinérateurs municipaux.

Les effets physiques, chimiques et biologiques de ces particules sont fonction de leur granulométrie, de leur composition et de leur concentration mais la taille de ces particules est le paramètre le plus efficace pour l'environnement. On trouve dans l'air ambiant plusieurs éléments tels que : le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc et le nickel. Les particules sont plus fines car leur concentration est plus élevée [60].

### **I. 6. 3 Contamination de l'eau**

Les métaux lourds détriment de l'environnement peuvent subir des transformations comme réduction, oxydation et complexation, alors il est difficile de prévoir l'évolution de ces métaux [61-62-63]. En effet, il y a nombreux paramètres qui fonction la migration des métaux dans la nappe phréatique ;

- La forme chimique initiale du métal
- Perméabilité et Porosité du sol et du sous-sol

- Le pH : en milieu acide, les métaux sont solubles, alors qu'en milieu alcalin ils peuvent former des hydroxydes métalliques
- Bio-activité : certains micro-organismes sont capables de manger des métaux, tandis que d'autres les solubilisent par acidogènes
- Potentiel redox du sol
- Composition minérale du sol : formation éventuelle de composés
- La teneur en matière organique du sol : (complexation des métaux avec des substances humiques).

Les principales sources de pollution de l'eau sont : eaux usées domestiques et industrielles [29], production agricole, pollution de l'air, anciennes décharges, utilisation de substances nocives pour l'eau, transport.

### **I. 7 Impact sur l'homme**

Les contaminants peuvent attaquer l'homme par voie cutanée, par ingestion (le cadmium et le plomb peuvent déplacer la vitamine 'D' et le calcium en cas de Pénurie de ces dernier dans vaisseaux sanguin et tout cela se produit par propagation progressive dans le sang). Ces polluants peuvent également pénétrer dans le corps humain par inhalation, car nous savons que le plomb tétra-éthyle et le mercure sont des vapeurs formées à température ambiante, où ce dernier peut se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou pénétrer dans la circulation sanguine par les alvéoles pulmonaires [68-69].

### **Conclusion**

Nous concluons à la fin de ce chapitre que l'eau est nécessaire à la vie humaine tout comme elle est nécessaire à la vie industrielle. Par conséquent, lorsqu'il s'agit de pollution de l'environnement, il y a des risques pour la santé humaine et des risques pour l'économie mondiale également

**Chapitre II :**  
**Généralités des métaux**  
**lourds**

## Introduction

On sait que divers domaines industriels ont leurs propres polluants qui sont rejetés dans l'environnement sous forme de gaz pollués ou sous forme d'eau impropre, et cette dernière contient des polluants organiques tels que des colorants et des polluants inorganiques tels que des métaux lourds. Là où notre étude a consacré celle-ci aux métaux lourds comme le métal noble qu'est le nickel que l'on retrouve dans les eaux polluées des raffineries, c'est ce que montre dans ce chapitre de la thèse.

### II. 1 Généralités sur les métaux

Les métaux sont des éléments inorganiques d'origine naturelle dont la densité est supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ , à l'exception de l'Al ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ). Ils sont présents dans tous les compartiments du milieu à l'état de traces et au-delà d'un certain seuil ils deviennent hautement toxiques. Certains métaux sont nécessaires au métabolisme dans les cellules des organismes vivants tels que Cr, Cu, Zn, Ni, Fe. A de très faibles concentrations, ce sont des oligo-éléments, mais à des concentrations plus élevées, ils deviennent toxiques. En revanche, d'autres sont considérés comme toxiques et n'interfèrent pas avec le métabolisme cellulaire, même à de très faibles concentrations comme le plomb, mercure, Nickel et cadmium.

### II. 2 Définition des métaux lourds

Les éléments du tableau périodique qui forment des cations en solution sont des métaux par voie chimique. Le terme "*métaux lourds*" désigne des éléments métalliques naturels, des métaux ou, dans certains cas, des non-métaux (environ 65 éléments), qui se caractérisent par leur densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  et tout métal à numéro atomique élevé, par voie physique. On distingue deux types selon leurs effets toxicologiques et physiologiques : métaux toxiques ont des propriétés polluantes, ont un effet toxique sur les organismes vivants même à de faibles concentrations. Ils n'ont aucun effet bénéfique sur les cellules, c'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd), et métaux essentiels sont des oligo-éléments nécessaires à de nombreux processus cellulaires et se retrouvent en très faible proportion dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque les concentrations dépassent un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes humains car ils ne se dégradent pas avec le temps, ils ont tendance à s'accumuler lors du transport des matières issues des chaînes nutritives dans les organismes vivants.

- Les métaux lourds, impliquent également une notion de toxicité ou d'effets toxiques sur

l'homme et l'environnement.

- L'élément traces métalliques est également utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se trouvent généralement en très faible quantité dans l'environnement.

### **II. 3 Toxicité des métaux lourds**

La toxicité des métaux dépend de leur concentration, de leur forme chimique et de leur capacité à s'accumuler et peuvent avoir des effets négatifs sur les organismes vivants et sont présents tout au long de la chaîne alimentaire [69]. Une distinction particulière est faite entre le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel, qui d'une part ne peuvent prouver un rôle positif pour l'activité biologique et d'autre part peuvent être à l'origine de maladies graves [70].

### **II. 4 Usage des métaux**

Les utilisations des métaux sont variées dans l'industrie lourde. Leur utilisation du métal leur permet de fabriquer une grande variété de produits allant des piles [71], des batteries, de la construction à l'aviation [72] et à la construction électrique et industrielle [73].

### **II. 5 Réglementation de l'organisation mondiale de la santé sur le nickel**

Le nickel est utilisé principalement dans la production de l'acier inoxydable [74 - 75] et les alliages de nickel. L'eau est un facteur mineur à la prise. Cependant, il y a des domaines dans lesquels le nickel se produit naturellement dans les eaux souterraines ou de l'eau qui a été en contact avec du nickel, la contribution de nickel de l'eau peut être par conséquent importante suivant le **Tableau II. 1** (World Health Organization (WHO)).

Agence Internationale de Recherche de cancer (International Agency for Research on Cancer) (IARC) a conclu que les composés de nickel inhalés sont cancérogènes pour les humains (1ère catégorie) et que le nickel métallique est peut-être cancérogène (2ème catégorie). Cependant, il y'a un manque de preuves d'un risque cancérogène par exposition orale au nickel (World Health Organisation (WHO)).

**Tableau II. 1 :** Réglementation de l'organisation mondiale de la santé. (World Health Organization (WHO)).

Les normes de Valeur	0,07 ppm
Occurrence	Concentration de l'eau potable inférieure à 0,02 ppm, bien que le nickel soit dégagé du robinet sous forme de particules et peut contribuer jusqu'à 1 ppm ; dans des cas spéciaux de libération du nickel de gisements naturels ou industriels vers le sol, les concentrations dans l'eau potable peuvent être plus élevées.
Norme journalière tolérable (tolérable Daily intake) TDI	12 µg/kg de poids corporel, dérivée d'un LOAEL (plus bas-observer - adverse - niveau d'effet), établi à la provocation par voie orale des patients jeûnés avec un estomac vide.
Détection limitée	0,1 µg/L par ICP-MS ; 0,5 µg/L SAA par flamme ; 10 µg/L par ICP-AES
Guide de dérivation de valeur	
•Affectation de l'eau	20% de TDI
•Poids	Adulte de 60 kg
•Consommation	2 litres/jour
Date d'évaluation	2004
Référence principale	WHO (2005) Nickel dans l'eau potable

## II. 6 Normes de rejets et réglementation en Algérie

En Algérie, de nouvelles réglementations ont abordé le problème des métaux lourds. Le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant du 19 avril 2006 définit les valeurs limites des paramètres de rejet des eaux usées industrielles et fixe ainsi certains seuils à ne pas dépasser en matière d'émissions métaux lourds dans l'environnement (**Tableau II. 2**).

**Tableau II. 2** : Valeurs limites des paramètres de rejet liquide industriel (Décret n°06-141).

<b>PARAMETRES</b>	<b>VALEURS LIMITES (ppm)</b>	<b>TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES (ppm)</b>
<b>Température (C°)</b>	30	30
<b>PH (-)</b>	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
<b>MES (mg / L)</b>	35	40
<b>Azote Kjeldahl (ppm)</b>	30	40
<b>Phosphore total (ppm)</b>	10	15
<b>DCO</b>	120	130
<b>DBO5</b>	35	40
<b>Aluminium (ppm)</b>	3	5
<b>Substances toxique</b>	0,005	0,01
<b>Cyanurs</b>	0,1	0,15
<b>Fluor et composes (ppm)</b>	15	20
<b>Indices de phénols (ppm)</b>	0,3	0,5
<b>Hydrocarbures totaux (ppm)</b>	10	15
<b>Huiles et graisses (ppm)</b>	20	30
<b>Cadmium (ppm)</b>	0,2	0,25
<b>Cuivre total (ppm)</b>	0,5	1
<b>Mercuré total (ppm)</b>	0,01	0,05
<b>Plomb total (ppm)</b>	0,5	0,75
<b>Chrome Total (ppm)</b>	0,5	0,75
<b>Etain total (ppm)</b>	2	2,5
<b>Manganèse (ppm)</b>	1	1,5
<b>Nickel total (ppm)</b>	<b>0,5 ppm</b>	<b>0,75 ppm</b>
<b>Zinc total (ppm)</b>	3	5
<b>Fer (ppm)</b>	3	5
<b>Composés organiques chlorés (ppm)</b>	5	7

## II. 7 Le nickel

Le nickel (Ni) est un élément chimique, et de numéro atomique 28. L'étymologie du mot vient du suédois *kopparr nickel*, signifiant "faux cuivre" et du mot allemand *kupfernickel*, signifiant "cuivre du diable".

### II. 7. 2 Utilisation de nickel

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. Outre l'acier inoxydable (qui n'appartient pas à la famille des alliages de nickel mais appartient à la famille des aciers).

Les alliages de nickel peuvent être classés en trois types :

- Alliages cuivre-nickel (cupronickels) [76]
- Alliages fer-nickel [77]
- Super alliages [78]

Les sels de nickel (chlorure, hydroxy-carbonate, hypophosphite, sulfate, etc.) sont utilisés dans diverses industries telles que la galvanoplastie [79 - 80], l'électronique, la cathode des piles alcalines [81], la catalyse et la joaillerie.

### II. 7. 3 Toxicités du nickel

Le nickel est nécessaire même en petite quantité, mais s'il est sur dosé par la consommation alimentaire en raison de la contamination du sol, il peut présenter un risque pour la santé :

- Risque de développer un cancer du poumon, du larynx et de la prostate [82].
- Nausées, vomissements et étourdissements après exposition au gaz [83].
- Embolie pulmonaire [84 - 85].
- Dépression [86].
- Asthme et bronchite chronique [87 - 88].
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement aux bijoux) [89 - 90].

## Conclusion

Il apparaît que le métal noble (nickel) a plusieurs usages, qu'il est extrait de plusieurs domaines et est considéré comme un polluant nocif pour l'environnement. Sa présence en grande proportion dans l'environnement affecte la vie humaine et la croissance démographique en particulier et la croissance économique en général.

**Chapitre III :**

**Procédés d'élimination**

**des métaux lourds**

## **Introduction**

L'eau doit être dans un état tel que les organismes puissent y vivre, se développer et se reproduire sans entraves. Pour atteindre ce but, il est essentiel que les apports de polluants vers les eaux soient réduits, voire évités quelles que soient leurs origines ménagères, artisanales, industrielles et agricoles ou autres encore. Pour cela de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des méthodes efficaces permettant d'éliminer les métaux lourds des eaux résiduaires. Parmi ces méthodes, on trouve les méthodes chimiques et les méthodes physico-chimiques et les POA's.

### **III. 1 Traitement d'eau**

L'eau c'est une ressource naturelle très importante dans la terre dont dépend toute vie. Environ 75 % de la surface de la planète est recouverte d'eau. Environ 97 % de l'eau salé sur terre est de l'eau des océans et 3 % est de l'eau douce sous forme de glace contenue dans les pôles [91], les lacs, les eaux souterraines et les rivières, ces derniers fournissent les besoins humains et animaux [92]. Près de 69 % de ce minuscule, 3 % d'eau douce est enfermé dans les glaciers, les calottes glaciaires, la couverture de neige permanente des deux pôles, les régions montagneuses et au Groenland [93]. Les 30 % de toute l'eau douce est souterraine, la plupart dans des aquifères profonds et difficiles d'accès. Seulement 0,25 % de l'eau douce sur Terre est contenue dans les systèmes fluviaux, les lacs et les réservoirs, qui sont l'eau que nous connaissons le mieux et la source d'eau la plus accessible pour satisfaire les besoins humains dans notre vie quotidienne. Par conséquent, économiser l'eau pour sauver l'environnement planète et sécuriser l'avenir de l'humanité constitue un enjeu clé pour les sociétés modernes. En raison du développement rapide de la croissance démographique, de l'industrialisation, de la société, de la technologie, de la science [94-95], notre monde atteint de nouveaux horizons élevés, mais le coût que nous payons ou paierons dans un avenir proche sera sûrement trop élevé [96].

La demande en eau a augmenté énormément, les secteurs agricoles, industriels et domestiques consommant respectivement 70 % [97], 22 % [98] et 8 % [99] d'eau douce disponible, ce qui a entraîné la production des grandes quantités d'eaux usées qui contient des différents nombres de "polluants" [100]. L'une des classes importantes de polluants est celle des polluants inorganiques comme les métaux lourds. Des millions de substances métalliques diverses ont été générées au cours du siècle dernier [101], dont 10 000 sont produites industriellement [102]. Environ 1 à 20 % de la production mondiale totale des métaux lourds est perdue pendant les besoins industriels tel que les raffineries et est rejetée sous forme des effluents inorganiques dans l'environnement [103].

Les eaux usées qui sont chargées en matières organique et inorganiques peuvent bloquer les deux : la pénétration de la lumière du soleil et la dissolution de l'oxygène, essentielles à la vie aquatique [104]. Il existe donc un besoin important de traiter efficacement ces effluents inorganiques avant de les rejeter dans les différents plans d'eau [105-106].

### **III. 2 Technologies conventionnelles de traitement des effluents et leurs inconvénients**

Diverses approches de traitement et de décontamination des effluents ont été rapportées dans les recherches précédentes. La méthode conventionnelle de traitement de ces effluents peut être divisée en trois catégories :

- Biologique.
- Chimique.
- Physique.

Ces procédés classiques de traitement des effluents sont inefficaces à 100 %, car soit ils ne permettent pas d'obtenir une élimination complète, soit ils sont inefficaces sur les polluants inorganiques qui ne sont pas facilement adsorbables. De plus, ils présentent d'autres inconvénients puisqu'ils ne font que transférer les polluants vers une autre phase ce qui crée à nouveau des problèmes d'élimination.

#### **III. 2. 1 Traitement biologique**

Le traitement biologique nécessite une grande surface de terrain et est limité par la sensibilité aux variations diurnes ainsi qu'à la toxicité de certains produits chimiques, et il montre moins de flexibilité dans la conception et le fonctionnement [107]. Bien que des nombreuses molécules inorganiques puissent être dégradées ou réduites par de cette façon, beaucoup d'autres sont récalcitrants en raison de leur structure chimique complexe et de leur origine inorganique synthétique [108].

#### **III. 2. 2 Traitement chimiques**

Les méthodes chimiques utilisent d'énormes quantités de produits chimiques et produisent de gros volumes de boues qui nécessitent elles-mêmes un traitement. Cette méthode est également très coûteuse [109-110]. Différentes méthodes physiques telles que les procédés de filtration membranaire (nano-filtration, osmose inverse, électrodialyse) et les techniques d'adsorption sont largement répandues.

L'inconvénient majeur des procédés membranaires est qu'ils ont une durée de vie limitée avant que l'encrassement de la membrane ne se produise pas et le coût du remplacement périodique doit donc être inclus dans toute analyse de leur viabilité économique. L'adsorption en phase liquide est l'une des méthodes les plus utilisées pour éliminer les polluants des eaux usées. Le charbon actif est largement utilisé comme adsorbant pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Cependant, le coût d'exploitation de l'adsorption sur charbon actif est élevé. Les problèmes de régénération et la difficulté de séparation des eaux usées après utilisation sont les deux préoccupations majeures de l'utilisation de ce matériau.

### III. 2. 3 Procédés d'oxydation avancées (POA's)

Il a été fréquemment observé que les polluants qui ne se prêtent pas aux traitements biologiques peuvent également être caractérisés par une grande stabilité chimique et/ou par une forte difficulté à être complètement minéralisés. Dans ces cas, il faut adopter des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que celles adoptées dans les procédés de purification conventionnels. En réponse, le développement de nouvelles méthodes écologiques de destruction de ces polluants est devenu une tâche impérieuse. Ainsi, au cours de ces dernières années, de nombreux efforts de recherche ont été consacrés autour du monde pour développer une technique plus récente, plus puissante et très prometteuse appelée **Advanced Oxidation Processes (AOPs)** pour traiter les contaminants de l'eau potable et des effluents industriels [111].

Les AOPs sont définis comme « des processus de traitement de l'eau à température et pression proche de la température ambiante [112] qui impliquent la génération de radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [113] ». L'espèce responsable de la destruction des contaminants dans la plupart des cas semble être le radical hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) qui est instable et assez réactif. En raison de l'instabilité du radical  $\text{OH}^{\bullet}$ , celui-ci doit être généré en permanence "in situ" par voie chimique ou photochimique. Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) est un puissant oxydant chimique non sélectif, qui agit très rapidement avec la plupart des composés inorganiques. Après le fluor, le radical hydroxyle est le deuxième.

Les AOPs peuvent être classés en deux groupes principaux :

- Les AOPs non photochimiques : comprennent la cavitation, Fenton procédés, ozonation à pH élevé, ozone/peroxyde d'hydrogène et oxydation à l'air humide etc. [114].
- Les AOPs photochimiques : Les processus d'oxydation photochimique comprennent :
  - Les processus homogènes tels que : la photolyse UV sous vide, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

UV/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et photo-Fenton, etc. [115].

- Les processus hétérogènes comme : les processus de photo-catalyse [116 -117].

### III. 2. 3. 1 Photo-catalyse hétérogène

Le processus photo-catalytique hétérogène utilisant le rayonnement UV proche pour photo-exciter un catalyseur semi-conducteur en présence d'oxygène a reçu une attention considérable en tant que méthode prometteuse pour dégrader à la fois aquatique et atmosphérique. Pour les contaminants inorganiques, ce processus implique l'accélération de la photo-réaction en présence de photo-catalyseurs (semi-conducteurs). Le processus est hétérogène car il y a deux phases actives : solides et liquides [118].

La photo-catalyse de polluants inorganiques (métaux lourds) est différente des autres techniques d'AOP's car nous utilisons une lumière UV-A de faible puissance et des catalyseurs réutilisables, et ne nécessite l'ajout d'aucun autre oxydant puissant. [119]. Ce processus peut également être réalisé en utilisant la partie proche du spectre solaire (longueur d'onde inférieure à 380 nm), ce qui en fait une bonne option à utiliser à grande échelle. L'une des principales applications de la catalyse hétérogène est la photo-catalyse ou photo-réduction oxydation pour obtenir une minéralisation partielle ou totale des contaminants en phase gazeuse ou en phase liquide en substances bénignes. Les espèces oxydantes générées dans le procédé photo-catalytique sont soit radicaux hydroxyle liés ou trous libres [120]. Même si la réduction commence par une réduction des ions métalliques partiels, le terme réduction photo-catalytique fait généralement référence à une réduction photo-catalytique complète. L'oxydation ou photo-minéralisation, essentiellement en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et ions halogénures.

Les avantages du processus de photo-catalyse hétérogène par rapport aux autres méthodes conventionnelles peuvent être résumés comme suit :

- Les procédés peuvent être réalisés dans des conditions ambiantes (température et pression).
- Le procédé utilise l'oxygène atmosphérique comme oxydant et aucun autre produit chimique oxydant coûteux n'est requis.
- L'oxydant est fort et moins sélectif, ce qui conduit à une minéralisation complète de presque tous les polluants inorganiques dans les eaux usées.
- Ce processus est connu sous le nom de technologie verte parce que les produits de dégradation (dioxyde de carbone, eau et acides minéraux) présentent une toxicité modérée.
- Aucun résidu du matériau d'origine ne reste et par conséquent aucune boue nécessitant une

mise en décharge n'est produite dans ce procédé.

- Ce procédé peut être réalisé à des concentrations extrêmement faibles.
- Les photo-catalyseurs sont bon marché, non dangereux, stables, biologiquement et chimiquement inertes, insolubles dans la plupart des conditions et réutilisables.

En résumant tous ces bénéfices et avantages, la photo-catalyse hétérogène offre une alternative bon marché et efficace à la production d'eau propre et à l'assainissement de l'environnement.

### **III. 2. 3. 2 Principe de la photo-catalyse hétérogène**

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Dans ce dernier cas, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit à la surface du solide. Toute réaction en catalyse hétérogène implique la chimie-sorption d'au moins un des réactifs sur le catalyseur sur lequel a lieu la réaction proprement dite, l'essentiel des produits étant dans la phase fluide.

Il y a donc une étape de transfert de matière entre la surface active et la phase fluide liée à la nature poreuse du catalyseur :

- Migration di-fusionnelle des réactifs de la phase fluide à la surface du grain de catalyseur : diffusion externe.
- Migration di-fusionnelle des réactifs dans les pores du grain : diffusion interne.
- Adsorption des réactifs.
- Réaction de surface ou superficielle.
- Désorption des produits de réaction.
- Diffusion interne des produits.
- Diffusion externe des produits.

L'ensemble de ces étapes déterminent la cinétique de réaction. On distingue en particulier la cinétique physique caractérisée par les étapes de transfert de matière (1), (2), (6) et (7) et la cinétique chimique déterminée par les étapes de chimie-sorption et de réaction (3), (4) et (5).

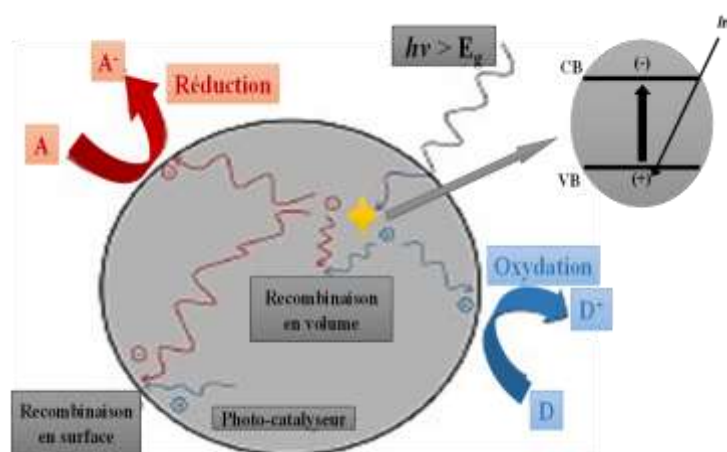
### **III. 3 Principe de base de la photo-catalyse**

Dans le processus d'oxydation photo-catalytique, les polluants inorganiques sont détruits en présence de photo-catalyseurs (semi-conducteurs), d'une source de lumière énergétique et d'un agent oxydant tel que l'oxygène ou l'air. La première étape de la photo-catalyse hétérogène de

composés organiques et inorganiques est l'interaction du semi-conducteur avec la lumière qui se traduit par dans la génération de paires électron-trou dans les particules semi-conductrices. Lorsqu'un photo-catalyseur (semi-conducteur) est éclairé par une lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite, la lumière est absorbée par le semi-conducteur et la valence, les électrons de la bande sont excités vers la bande de conduction, laissant un trou positif dans la bande de valence (**Figure III. 1**). Les électrons de la bande de conduction à l'état excité et les trous de la bande de valence peuvent alors suivre plusieurs voies.

$$h\nu > E_g \quad (1)$$

Le transfert d'électrons photo-induits vers les espèces organiques ou inorganiques adsorbées ou vers le solvant résulte de la migration des électrons et des trous vers la surface du semi-conducteur. Le processus de transfert d'électrons est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées sur la surface. À la surface, le semi-conducteur peut donner des électrons pour réduire un accepteur d'électrons (généralement de l'oxygène dans une solution aérée), un trou peut migrer vers la surface où un électron d'une espèce donneuse peut se combiner avec le trou de surface oxydant l'espèce donneuse. La probabilité et la vitesse des processus de transfert de charge pour les électrons et les trous dépendent des positions respectives des bords de bande pour les bandes de conduction et de valence et des niveaux de potentiel redox des espèces adsorbées. En concurrence avec le transfert de charge vers les espèces adsorbées se trouve la recombinaison d'électrons et de trous. Ces derniers, séparés peut se produire dans le volume de la particule semi-conductrice ou à la surface avec la simultanéité dégagement de chaleur.



**Figure III. 1** : photo-excitation schématique dans un photo-catalyseur à semi-conducteur suivie de voies de désexcitation.

L'oxygène est l'accepteur d'électrons habituel utilisé dans les études visant à utiliser la photo-catalyse des semi-conducteurs pour le nettoyage de l'environnement, son rôle dans ces réactions a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales. Il est généralement admis que les électrons photo-générés peuvent réduire l'oxygène moléculaire en  $O_2^{\bullet-}$ , qui peuvent ensuite se transformer en d'autres espèces chimiques, telles que  $HO_2^{\bullet}$ ,  $HO_2^-$ ,  $H_2O_2$ , et éventuellement les radicaux  $HO^{\bullet}$ . Ces espèces oxygénées activées peuvent participer à l'oxydation du donneur d'électron organique. D'autre part, les trous photo-générés peuvent oxyder le donneur d'électrons (appelé aussi "hole piègeur"), soit via la formation des espèces telles que les radicaux  $HO^{\bullet}$  liés à la surface ou par réaction directe avec des molécules inorganiques adsorbées. Ensemble, ces réactions peuvent finalement aboutir à la photo-minéralisation complète des composés inorganiques.

### III. 4 Facteurs influençant le processus photo-catalytique

La cinétique de photo-réduction du photo-catalyseur est étroitement liée à des paramètres expérimentaux tels que la nature du photo-catalyseur qu'il soit supporté ou en suspension, la configuration du réacteur, l'irradiante, le pH, la concentration en oxygène en solution et le processus de transfert. Le Volume dans le cas des photo-catalyseurs pris en charge. Ces paramètres seront discutés dans cette thèse, en mettant l'accent sur la réduction et l'élimination du nickel ( $Ni^{2+}$ ) sur le système  $CrFeO_3 / TiO_2$  et par le spinelle  $MgCo_2O_4$ , respectivement.

### III. 5 Structure électronique des photo-catalyseurs (semi-conducteurs)

Un atome isolé présente des états d'énergie électronique discrets caractérisés par

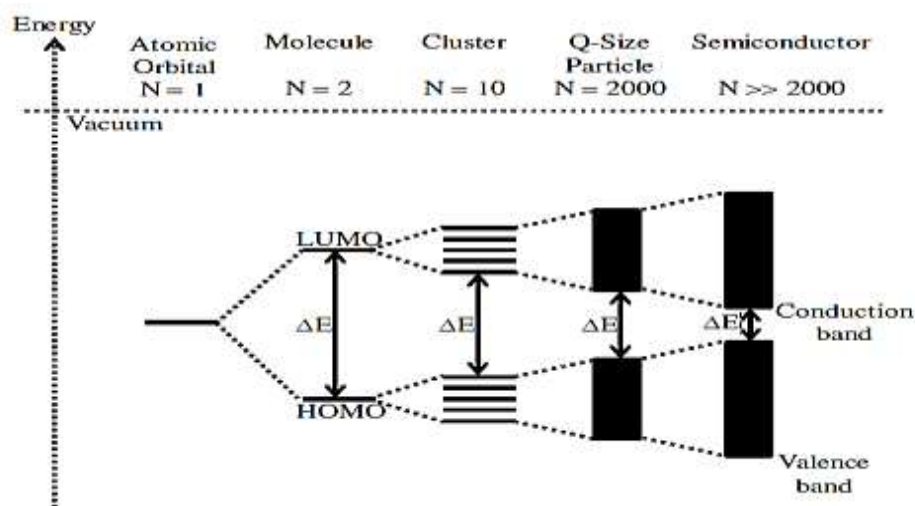
- Les nombres quantiques  $n$  (coques).
- (Sous-coques).
- $l$  (nombre d'états dans chaque sous-coque).
- $m_s$  (moment de spin,  $+1/2$  et  $-1/2$ ).

Si deux atomes sont à proximité, les électrons entourant chaque atome commencent à interférer avec entre eux, en commençant par les électrons de la coque externe. Chaque niveau d'énergie sera divisé en deux en raison du principe d'exclusion de Pauli qui stipule que chaque état quantique ne peut être occupé par aucun plus d'un électron dans un système électronique tel qu'un atome, une molécule ou un cristal. Un solide est un assemblage d'un grand nombre  $N$  d'atomes au lieu des deux atomes. En conséquence, lorsque  $N$  atomes sont rapprochés, les niveaux d'énergie qui étaient identiques isolément se divisent en  $N$  niveaux d'énergie étroitement espacés mais distincts. Pour

autoriser chaque orbitale ne dépend pas du nombre d'atomes mais des interactions avec le plus proche voisin, la "largeur" d'énergie sur laquelle ces niveaux peuvent se diviser est limitée. Lorsque N devient grand, les niveaux sont si rapprochés qu'il est possible de les considérer comme un continuum d'états énergétiques formant une « bande d'énergie électronique ».

La **Figure III. 2** montre le changement de la structure électronique d'un composé semi-conducteur en tant que nombre N d'unités monomères le présent augmente de l'unité à des grappes de plus de 2000 unités. Ainsi, la structure d'énergie électronique dans un semi-conducteur se compose de trois régimes distincts, c'est-à-dire la conduction bande (CB), la bande de valence (VB) et la bande interdite. La bande interdite représente une région dans laquelle, pour un semi-conducteur idéal non dopé, les états d'énergie n'existent pas. Les états d'énergie n'existent qu'au-dessus et au-dessous de cette région. En prenant le niveau d'énergie de l'électron dans le vide comme référence et comme niveau le plus élevé, la bande supérieure est appelée bande de conduction, et la bande inférieure la bande de valence. En termes d'énergie, la différence entre le bord supérieur de la bande de valence et le bord inférieur de la bande de conduction est appelée la bande interdite ( $E_g$ ) du semi-conducteur.

La bande de valence est complètement remplie et les électrons ne peuvent pas se déplacer le long de cette bande. D'autre part, la bande de conduction est complètement vide et n'a pas d'électron pour se déplacer. Il nécessite une énergie appliquée pour promouvoir l'électron de la bande de valence à la bande de conduction, et comme l'énergie de la bande interdite est différente pour différents semi-conducteurs, l'énergie requise est également différente pour différents semi-conducteurs.



**Figure III. 2 :** Modification de la structure électronique d'un composé semi-conducteur lorsque le nombre N d'unités monomériques présentes augmente de l'unité à des grappes de plus de 2000 unités.

L'électron dans la bande de valence peut être excité thermiquement ou optiquement. Sous excitation thermique, les électrons sont promus de la bande de valence vers la bande de conduction, avec la formation concomitante d'un nombre égal de trous dans la bande de valence. De plus, l'absorption de la lumière par les matériaux semi-conducteurs conduit à la génération de paires électron-trou. L'amplitude et l'énergie du processus d'absorption dépendent de la structure de bande du semi-conducteur.

### III. 6 Photo-catalyseur et son exigence pour la photo-catalyse

La position du bord de bande du semi-conducteur est l'un des paramètres les plus importants et les plus utiles à prendre en compte pour une utilisation en tant que photo-catalyseur. La connaissance des positions de bande ou des potentiels de bande plate est utile dans la mesure où ils indiquent la thermodynamique limitations des photo-réactions réalisables avec les porteurs de charge. La capacité d'un semi-conducteur à subir un transfert de porteurs de charge photo-induit vers des espèces adsorbées sur la surface est régie par les positions d'énergie de bande du semi-conducteur et les potentiels redox des espèces adsorbées.

Le niveau d'énergie au bas de la bande de conduction est en fait, le potentiel de réduction des photoélectrons et le niveau d'énergie au sommet de la bande de valence déterminent la capacité oxydante des photo-trous, chaque valeur reflétant la capacité du système à favoriser respectivement les réductions et les oxydations. Le potentiel de bande plate qui est fixé par la nature du matériau et des équilibres d'échange de protons, détermine l'énergie des deux porteurs de charge à l'interface. D'un point de vue thermodynamique, les couples adsorbés peuvent être réduits photo-catalytiquement par les électrons de la bande de conduction s'ils ont des potentiels redox plus positifs que le potentiel de bande plate de la bande de conduction et peuvent être oxydés par des trous de bande de valence s'ils ont des potentiels redox plus négatifs que le potentiel de bande plate de la bande de valence. Cependant, les principaux critères pour obtenir un bon semi-conducteur (photo-catalyseur) pour la réduction des composés inorganiques sont que le potentiel redox du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ , ( $\text{HO}^- = \text{OH}^\bullet + \text{e}^-$ ) se situe dans le domaine de la bande interdite du matériau et qu'ils sont stables sur de longues périodes de temps. Un photo-catalyseur idéal devrait posséder les caractéristiques suivantes :

- Photo-actif.
- La capacité d'utiliser des images visibles et/ou lumière proche UV.
- Biologiquement et chimiquement inerte.
- Photo-stable (non sujet à la corrosion photo-anodique).

- Bon marché.
- Non toxique.

La structure électronique globale des semi-conducteurs change légèrement avec la pression et la température, le pH de l'électrolyte utilisé pendant l'étude influence la bande position des bords des différents semi-conducteurs par rapport aux potentiels redox de l'adsorbat. Compte tenu de l'utilisation de l'énergie (solaire ou lumière UV), les semi-conducteurs avec une énergie de bande interdite inférieure sont très recherchés ; cependant, les semi-conducteurs à bande interdite moyenne.

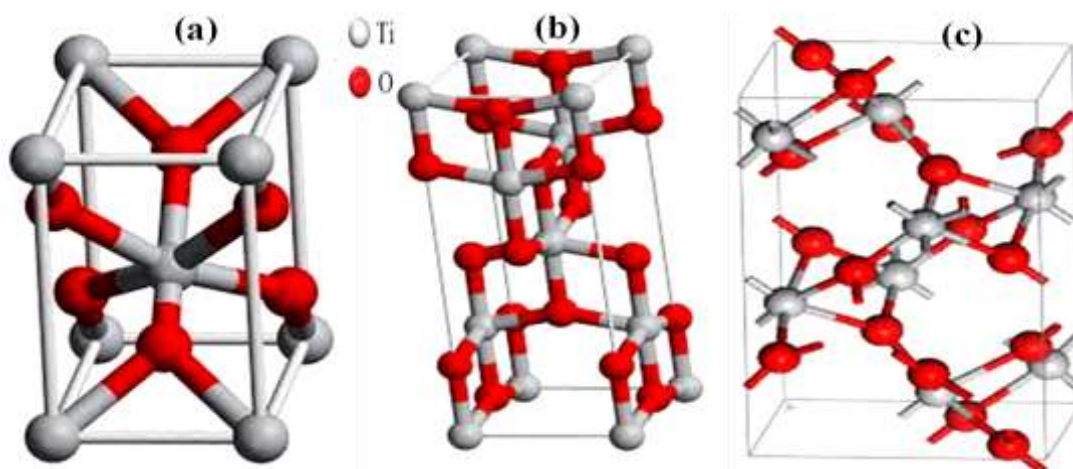
### III. 7 Type de semi-conducteurs

Dans le cas des semi-conducteurs de type *p*, les bandes interdites sont trop petites et la plupart souffrent de graves problèmes de stabilité. En conséquence, les semi-conducteurs de type *p* sont utilisés dans la photo-catalyse. Mais c'est dans le cas où le SC de type *p* ne fait pas une bonne réduction on constate généralement l'ajout des oxydes semi-conducteurs de type *n* comme le TiO<sub>2</sub> pour améliorer la surface de photo-catalyseur qui s'appelle l'hétéro-système *p-n*.

### III. 8 Oxyde de Titane TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> est jusqu'à présent, le plus utile pour une application environnementale étendue, en raison de ses propriétés optiques et électroniques exceptionnelles, de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité et de son faible coût. Le TiO<sub>2</sub> existe principalement sous trois formes cristallines différentes :

- Rutile.
- Anatase.
- Brookite.



**Figure III. 3 :** Structures cristallines rutile (a), anatase (b) et Brookite (c) du TiO<sub>2</sub>.

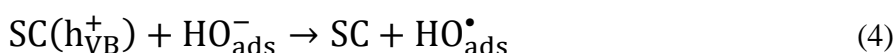
Le rutile est la forme thermodynamiquement stable, tandis que l'anatase et la Brookite sont métastables et se transforment facilement en rutile thermodynamiquement stable lors de la calcination à températures supérieures à ~ 600 °C.

### III. 9 Mécanisme de génération d'espèces oxydantes

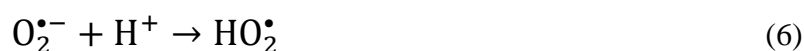
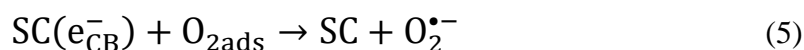
La photo-catalyse hétérogène est une suite complexe de réactions. La voie oxydante n'est pas encore totalement élucidée. Dans le processus photo-catalytique hétérogène classique, la réaction elle-même se produit dans la phase adsorbée et le processus global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes :

- Transfert de masse des réactifs de la phase liquide à la surface du catalyseur.
- L'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur activé par les photons (c'est-à-dire que l'activation de la surface par l'énergie des photons se produit simultanément dans cette étape).
- Réaction de photo-catalyse pour la phase adsorbée sur la surface du catalyseur.
- Désorption des produits de la surface du catalyseur.

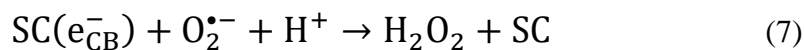
Il existe deux voies par lesquelles le radical OH peut être formé. Le trou de la bande de valence (VB  $h^+$ ) peut soit réagir avec l'eau adsorbée, soit avec les groupes hydroxyle adsorbés ( $\text{OH}^-$ ) sur les photo-catalyseurs (semi-conducteurs (SC)) comme le montre l'équation (3) et l'équation (4), respectivement ;



Pour oxyder les ions hydroxyde ou l'eau, le potentiel d'oxydation pour les équations (3) et (5) doit se situer au-dessus, c'est-à-dire être plus négatif que la position de niveau d'énergie supérieure de la bande de valence du semi-conducteur. Il est généralement admis que l'oxygène joue un rôle important dans la photo-catalyse. L'oxygène peut piéger les électrons de la bande de conduction pour former l'ion super oxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  comme le montre l'équation (5). Ces ions super-oxydes peuvent réagir avec les ions hydrogène (formés par séparation de l'eau), formant  $\text{HO}_2^\bullet$ .



$\text{H}_2\text{O}_2$  pourrait également être formé à partir d'espèces  $\text{HO}_2^\bullet$  selon la réaction suivante :



Le peroxyde d'hydrogène photo-généré subit une décomposition supplémentaire pour donner des radicaux hydroxyles.



Il convient de mentionner qu'il faut trois électrons pour produire un radical hydroxyle par la voie ci-dessus, mais il ne faut qu'un seul trou pour produire un radical hydroxyle à partir d'eau adsorbée ou d'un groupe hydroxyle. Par conséquent, la plupart des radicaux hydroxyles sont générés à travers les réactions de trou. Néanmoins, la présence de capteurs d'électrons (oxygène adsorbé) est indispensable pour prolonger la recombinaison et le bon fonctionnement de la photo-catalyse. L'équation (5) décrit comment la présence d'oxygène empêche la recombinaison des paires électron-trou, tout en permettant la formation de radicaux super-oxydes. D'autre part, sans la présence des molécules d'eau, les radicaux hydroxyles hautement réactifs ne pourraient pas se former et empêcher la photo-réduction des polluants inorganiques en phase liquide. Cela a été mis en évidence par quelques rapports selon lesquels la réaction photo-catalytique ne peut pas se dérouler en l'absence de molécules d'eau. Le radical hydroxyle généré à partir de l'oxydation de l'eau adsorbée où il est adsorbé sous forme d' $OH^-$  est le principal oxydant pour la réduction des polluants inorganiques. L'oxydation des composés inorganiques passe par un certain nombre de réactions radicalaires, produisant un grand nombre d'intermédiaires, qui à leur tour subissent un clivage oxydatif, aboutissant finalement à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'ions inorganiques. Dans la dégradation photo-catalytique des polluants, le processus de réduction de l'oxygène et l'oxydation des polluants n'avancent pas simultanément, il se produit une accumulation d'électrons dans le CB, provoquant ainsi une augmentation du taux de recombinaison de  $CB e^-$  et  $VB h^+$ .

### III. 10 Phénomène d'adsorption

#### III. 10. 1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert solide-liquide, elle peut être définie comme l'activité qui exploite la capacité de certains solides (adsorbants) à concentrer les composants d'une solution à leur surface, permettant ainsi de les séparer. L'adsorption est définie comme la fixation de

molécules de soluté (présentes dans la phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par Van der Waals ou par liaison chimique par des processus plus ou moins forts. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire au sein des pores et peut constituer des limites à la fois cinétiques et quantitatives d'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence de surfaces de solutés plus ou moins fortement attractives, avec des énergies mises en jeu très variables selon la nature de ces interactions.

L'adsorption est souvent utilisée car elle offre un faible coût, une facilité d'utilisation et une conception simple.

### **III. 10. 2 Types d'adsorption**

#### **III. 10 .2. 1 Adsorption physique (physisorption)**

La physisorption est un phénomène spontané et réversible. L'immobilisation des molécules d'adsorbant à la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par la force de Van Der Waals, la force de polarisation due au champ électrique à la surface de l'adsorbant ou à la liaison hydrogène due à la présence de certains groupes à la surface.

#### **III. 10. 2. 2 Adsorption chimique (chimie-sorption)**

La chimie-sorption est en fait beaucoup plus proche de la réaction chimique. Dans ce cas, le processus est le résultat d'interactions chimiques entre les molécules d'adsorbant qui composent la surface solide et les molécules de soluté avec la formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et implique des énergies d'interaction élevées allant de 40 kJ/mol à 200 kJ/mol. Ce phénomène peut être attribué à l'inhomogénéité de la surface et à l'existence de répulsion entre les molécules adsorbées.

Le **Tableau III. 1** résume les principaux critères permettant de distinguer les deux types d'adsorption.

**Tableau III. 1** : Différence entre la physisorption et la chimie-sorption.

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique (Physisorption)</b>	<b>Adsorption chimique (Chimie-sorption)</b>
<b>Type de liaison</b>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (Covalente et ionique)
<b>Température de processus</b>	Relativement basse	Plus élevée
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Rapide	Lente
<b>Energie de liaison</b>	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Inférieure à 41,87 kJ/mol	Supérieure à 41,87 kJ/mol
<b>Caractéristique du Phénomène</b>	Processus non spécifique	Processus spécifique
<b>Caractère de la surface</b>	Plus ou moins homogène	Homogène
<b>Type de saturation</b>	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
<b>Mobilité d'adsorbat</b>	Très grande	Limitée
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile

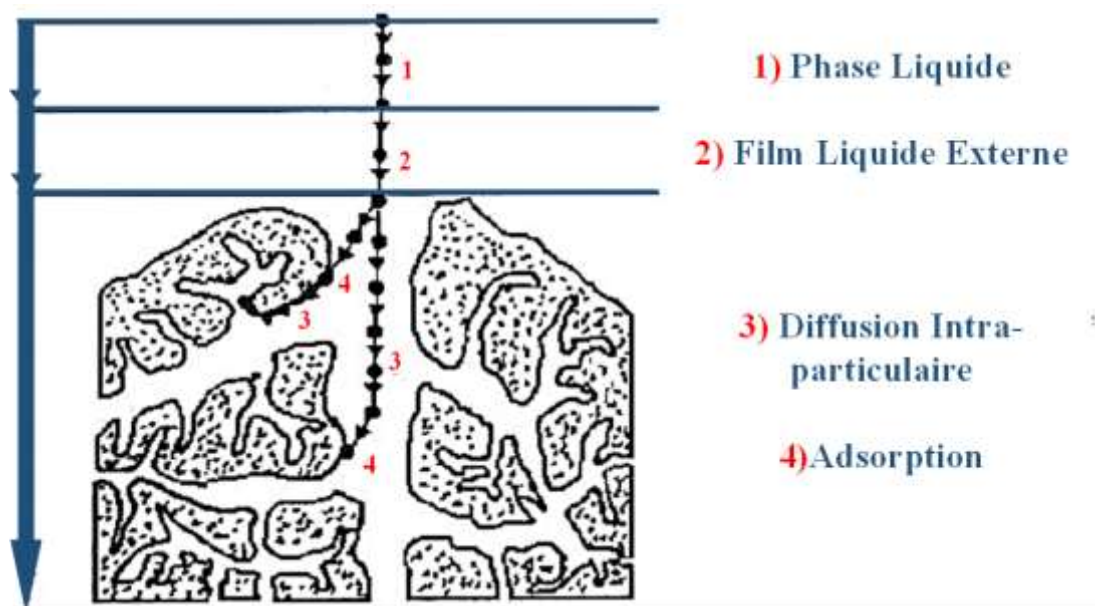
### III. 10. 3 Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption de soluté sur des surfaces solides. En général, l'adsorption se produit à travers différentes étapes. La **figure III. 3** montre un matériau (adsorbant) avec différentes étapes dans lesquelles se trouvent des molécules organiques ou inorganiques capables d'interagir avec le solide. Le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la

surface extérieure des grains vers les sites actifs).

- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure III. 4** : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant.

### III. 10. 4 Différents adsorbants

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : argiles, gel de silice, zéolithe, les oxydes métalliques, des adsorbants à base de polymère et le charbon actif et dans notre cas en utilisée le semi-conducteur sous forme d'un adsorbant comme le spinelle  $MgCo_2O_4$ .

- **Argiles**

Les argiles désignent un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu m$ ). Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activés pour avoir de meilleures propriétés adsorbants [121 - 123].

- **Gel de Silice**

Le gel de silice est préparé à partir de  $Si(OH)_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification de silicate de sodium ou de sol de silice [124 - 125]. Les groupes  $Si-OH$  conduisent à des liaisons hydrogène, il existe deux types de gel de silice : microporeux, assez hydrophile, et les

macroporeux, et large flexible de tailles et des pores différentes comme son nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup>/g.

- **Zéolithes**

La zéolithe est un adsorbant à charpente cristalline tridimensionnelle aluminosilicate composée de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>, de formule générale (AlO<sub>2</sub>M, nSiO<sub>2</sub>) où M représente le plus souvent les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes. Ils se présentent sous forme de poudre, de granulés ou d'extrudés. Les surfaces spécifiques ne dépassent pas 900 m<sup>2</sup>/g mais elles ont une bonne sélectivité [126 - 127].

- **Alumines activées**

L'alumine activée obtenue par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium Al (OH)<sub>3</sub> donne un produit de composition approximative Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O, avec une structure poreuse due à la séparation des molécules d'eau [128]. L'alumine active est un adsorbant amorphe, moyennement polaire et hydrophile. Ils ont une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g.

- **Adsorbants à base de polymère**

Il s'agit pour la plupart de produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques. Le plus courant est un copolymère de styrène et de di-vinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts di-vinylbenzène, donnant la porosité inter-chaînes à la structure [129]. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes, ces produits peuvent être utilisés tels quels ou subir une carbonisation. Ensuite, les adsorbants similaires au charbon actif sont obtenus. Si le polymère d'origine est préparé sous forme de fibre, il peut être tissé dans un tissu à partir de charbon actif. Le diamètre de la fibre est de 10 microns, le temps de transmission est beaucoup plus rapide que tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut être atteinte pour du tissu de charbon actif 2000 m<sup>2</sup>/g.

- **Semi-conducteurs**

Les dernières recherches dans la littérature sont basées sur les semi-conducteurs que nous avons préparés par plusieurs méthodes qui ne coutent pas chère et très facile à utiliser dans les différentes techniques de traitement malgré la surface spécifique de ces matériaux et très petites mais on observe une élimination ou réduction élevée par rapport à des adsorbants ou des charbons

actifs en ceint.

### III. 10. 5 Étude du phénomène d'adsorption

#### III. 10. 5. 1 Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs.

#### III. 10. 5. 2 Caractéristiques d'un adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- **Surface spécifique** : La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.
- **Distribution des pores** : La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.
- **Nature de l'adsorbant** : On peut classer les adsorbants en : Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc, etc.).  
Adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les différentes argiles.

#### III. 10. 5. 3 Caractéristiques d'un adsorbé

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbé doivent être considérées :

- **Solubilité** : D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues.
- **Polarité** : En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbé.
- **Nature de l'adsorbé** : Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.

- **pH** : Le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. Le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant.
- **Température** : Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (adsorption physique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie-sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

### III.11 Travaux antérieurs

Au début, il y a lieu de préciser que notre matériau ilménite  $\text{CrFeO}_3$  est synthétisé pour la première fois par voie nitrate, et aussi il n'a pas beaucoup de travail sur lui dans la littérature. On a mélangé ce matériau avec l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  pour la première fois, à la fin on a confirmé que notre hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  est valable et fiable pour le traitement des métaux lourds donc pour cela on a présenté l'efficacité de réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  avec d'autres catalyseurs rapportés dans le tableau ci-dessous, voir **Tableau III. 2**. Il est instructif de comparer la capacité de  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  avec celles rapportées dans la littérature sur la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$ .

Sur la base des recherches, nous constatons que notre hétéro-système montre une performance élevée pour le traitement de l'eau contaminée au nickel.

**Tableau III. 2** Comparaison de l'efficacité de dégradation de  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  avec d'autres catalyseurs rapportés.

Matériel	$C_0$ (mg/L)	Quantité de catalyseur (g/L)	Dégradation (%)	Source de lumière	Réf
$\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$	15	0,75	88	visible	<b>Cette étude</b>
$\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$	15	0,75	96	solaire	<b>Cette étude</b>
$\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	30	1	60	visible	[130]
$\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	10	1	88	solaire	[131]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	30	1	72	solaire	[132]
$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$	18	0,5	77,5	visible	[133]

Les résultats rapportés dans la littérature (**Tableau III. 3**) montrent une conduction de type *p*.

**Tableau III. 3** Etude de comparative de *p*-CrFeO<sub>3</sub> préparé par la méthode de nitrate et *p*-CrFeO<sub>3</sub> préparé par d'autres méthodes de synthèse.

Nanoparticules	Méthode de préparation	Application	Type	Ref
CrFeO <sub>3</sub> Nano-Pérovskites	Autocompaction strategy	electrode materials for energy storage	<i>p</i>	[134]
CrFeO <sub>3</sub>	Sol-gel auto combustion	/	<i>p</i>	[135]
CrFeO <sub>3</sub> NWs	Hydrothermal	Electrochemical energy conversion and storage	/	[136]
CrFeO <sub>3</sub> -NPs	Hydrothermale	Removal methyl violet by adsorption	/	[137]
CrFeO <sub>3</sub>	Nitrate route	Photo-reduction Ni <sup>2+</sup>	<i>p</i>	<b>Cette étude</b>

Le deuxième semi-conducteur est sous forme de spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Leur application d'adsorption des ions de nickel Ni<sup>2+</sup> nous a permis de confirmer que notre spinelle est originale par rapport à la méthode de préparation et par rapport à la nouvelle application. Dans le **Tableau III. 4**, on a montré que la méthode de préparation de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est originale, où le MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'avère être un matériau approprié pour le traitement de l'eau.

**Tableau III. 4 :** Etude comparative de  $MgCo_2O_4$  préparé par voie nitrate avec  $MgCo_2O_4$  préparé par d'autres méthodes et différentes applications.

Nanoparticules	Méthode de préparation	Application	Réf
$MgCo_2O_4$ NFs/ $MgCo_2O_4$ NWs	Hydrothermale	Super-capacitors	[138]
$MgCo_2O_4@TiO_2$	Oxalate décomposition	/	[139]
<b>Cr-doped</b> $MgCo_2O_4$	solide-state réaction	/	[140]
$MgCo_2O_4$	Solvo-thermal	lithium-ion batteries	[141]
<b>OV-<math>MgCo_2O_4</math></b>	abondant oxygène vacances	asymétrique super-capacitors	[142]
<b>Ni, Zn-co doped</b> $MgCo_2O_4$	hydrothermal	Super-capacitor/ aqueuse rechargeable Zn batterie	[143]
$MgCo_2O_4$	sol-gel electro-spinning	Pseudo-capacitor	[144]
$MgCo_2O_4$	hydrothermal décomposition	asymétrique super-capacitors	[145]
$MgCo_2O_4$ THSs	Solvo-thermal réaction	asymétrique super-capacitors	[146]
$MgCo_2O_4$	Solvo-thermal	lithium Storage	[147]
$MgCo_2O_4$	Nitrate route	Adsorption $Ni^{2+}$	<b>Cette étude</b>

Le  $MgCo_2O_4$  c'est un matériau fiable pour l'adsorption des ions de nickel  $Ni^{2+}$ , c'est ce que montrent nos résultats de plusieurs études que nous avons réalisé, malgré la surface spécifique limitée qui est inférieure à celle du charbon actif, il est suffisamment grand pour adsorber des métaux lourds jusqu'à 100 mg/L. De plus, nous avons obtenu une interaction physique avec  $Ni^{2+}$ , facilitant ainsi la régénération du spinelle.

Alors, nous montrons dans le **Tableau III. 5**, la différence entre le charbon actif et le spinelle dans l'adsorption du nickel en termes de surface spécifique, de temps d'équilibre d'adsorption et de capacité d'adsorption. A travers nos études et grâce aux travaux existants dans la littérature, nous

avons remarqué que la surface n'a rien à voir avec l'efficacité d'absorption. Il est possible que la surface soit petite et que l'efficacité d'adsorption soit élevée, ce qui ressort de notre étude et d'autres recherches dans le **Tableau III. 5**.

**Tableau III. 5** : L'étude comparative du  $MgCo_2O_4$  avec d'autres charbons actifs et d'autres spinelles avec adsorption de  $Ni^{2+}$ .

<b>Adsorbent</b>	<b>Surface Area</b>	<b>Max Adsorption Capacité</b>	<b>Efficacité maximale</b>	<b>Réf</b>
<b>CNTs/GP</b>	73,06 m <sup>2</sup> /g	8,915 mg/g	94.2%	[148]
<b>ECSDNH</b>	/	72,67 mg/g	80.85%	[149]
<b>Corn cob</b>	/	0,28 mmol /g	/	[150]
<b>Magnétique matériels</b>	17,2 m <sup>2</sup> /g	/	80%	[151]
<b>oil shales</b>	23 m <sup>2</sup> /g	20 mg/g	91.28%	[152]
<b>cherry kernels</b>	657,1 m <sup>2</sup> /g	76,27 mg/g	85.5%	[153]
<b>SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	/	2,64 mol/g	94%	[154]
<b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	14 m <sup>2</sup> /g	0,89 mmol/g	/	[155]
<b>MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	23 m <sup>2</sup> /g	140 mg/g	99%	<b>Cette étude</b>

## Conclusion

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques). En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement. Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration. Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnementaux provoqué par l'homme.

Les métaux lourds toxiques introduits dans les milieux aquatiques par l'intermédiaire de plusieurs activités industrielles constituent un sérieux danger pour l'homme et l'environnement. Ces métaux

lourds sont importants dus à leur toxicité, leur tendance à bio-accumuler et leur persistance dans la nature.

**Partie 2 :**  
**Partie Expérimentale**

# **Chapitre IV :**

# **Adsorption des ions Ni<sup>2+</sup>**

## Introduction

Dans cette partie de l'adsorption, nous avons mentionné tous les produits chimiques nécessaires utilisés dans la préparation de notre matériau MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par voie nitrate, ainsi que les produits spéciaux pour la complexation et l'analyse des échantillons obtenus. Le nickel Ni<sup>2+</sup> étant un métal lourd, nous ne pouvons donc pas analyser directement dans UV-visible, il faudra alors faire l'étape de complexation pour obtenir une couleur marronnée afin de capter l'absorbance (Abs). Par la suite, nous avons donné en détail le processus de préparation de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Enfin, nous avons détaillé l'application de l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur le spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme : l'étude paramétrique et l'étude de reproductibilité.

**IV. 1. Réactifs chimiques utilisés :** Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont donnés ci-après :

**Tableau IV. 1 :** Les réactifs chimiques utilisés.

Réactifs Chimiques	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Nitrate de magnésium hexahydraté	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	256,406	98%	BIOCHEM
Nitrate de cobalt hexahydraté	Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	291,034	99%	SIGMA ALDRICH
Nickel (II) Sulfate hexahydraté	NiO <sub>4</sub> S, 6H <sub>2</sub> O	262,85	98%	SIGMA ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	37%	SODIPRO
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	99 %	BIOCHEM
Persulfate de potassium	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	270,322	99 %	SIGMA ALDRICH
Diméthylglyoxime	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	116,12	99 %	SIGMA ALDRICH

## IV. 2. Synthèse du semi-conducteur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

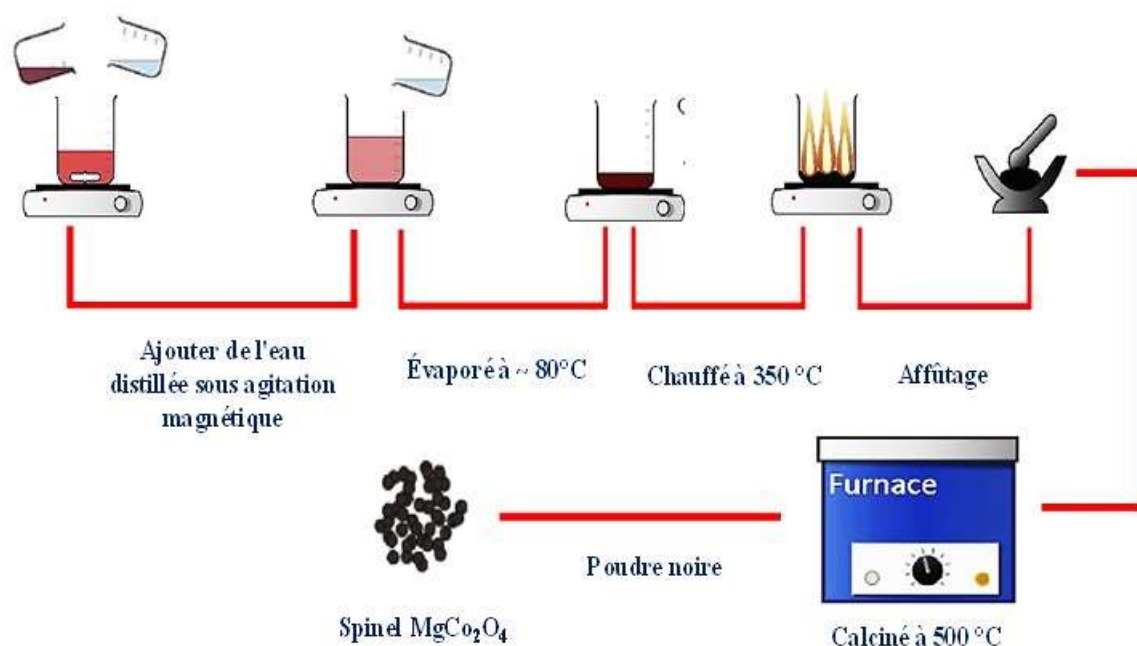
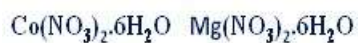
Une poudre efficace pour une application des traitements d'eau doit être formée de grains de petite taille, de forme régulière et avec une distribution gaussienne aussi étroite que possible. Pour cette raison, nous avons opté pour la synthèse par voie chimique (voie nitrate) [24].

Le semi-conducteur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique de Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O (98 %, BIOCHEM) et Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O (99 %, SIGMA ALDRICH) selon le schéma-réactionnel suivant :



Pour préparer 10 g de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> il faut passer par les étapes suivantes :

- On met dans un bécher de 400 ml (12,6906 g de nitrate de magnésium) et (28,5176 g de nitrate de cobalt), puis on ajoute de l'eau distillée entre 150 ml 250 ml.
- Puis on laisse le mélange sous agitation pendant 20 minutes dans un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéisation du ce dernier.
- Le mélange est chauffé sur une plaque chauffante à 100 °C pendant 1 heure, après on monte la température de la plaque d'agitation jusqu'à 250 °C pendant 1 heure 30 minutes pour évaporer l'eau. A la fin, on augmente la température de la plaque jusqu'à 350 °C pour éliminer les nitrates et trouver une poudre noire sèche.
- Pour assurer l'élimination de nitrate, nous avons brûlé le mélange à l'aide d'une flamme en benzène ou bien dans un four à moufle à 300 °C de 2 heures à 4 heures.
- Dans un mortier agate, nous avons broyé la poudre noire, pour obtenir une poudre lisse avec des grains fine. **La figure IV. 1** ci-dessous représente le diagramme de différentes étapes pour synthétiser le spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- La poudre noire obtenue, est calcinée à 500 °C (cette température est confirmée par l'analyse ATG) pendant 4 heures dans un four de marque Nabertherm. Ce processus opératoire est répété trois fois.



**Figure IV. 1 :** Le diagramme des différentes étapes pour synthétiser le spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure IV. 2 :** Poudre de spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### IV. 3. Préparation de la solution mère de nickel (Ni<sup>2+</sup>)

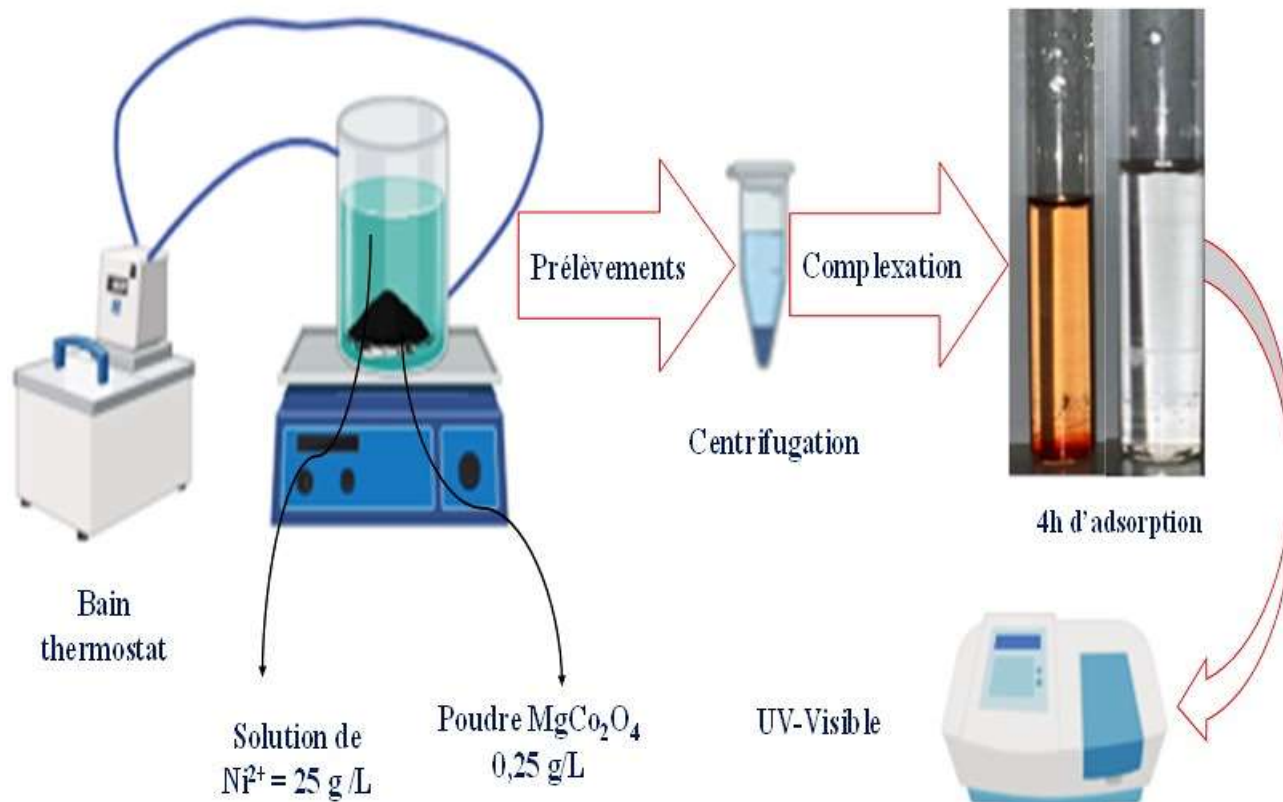
Dans une fiole jaugée de 1000 mL :

- On introduit 4,47 g de sulfate de nickel NiO<sub>4</sub>S, 6H<sub>2</sub>O avec une pureté de 98%.
- On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé pendant 1 heure, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution est laissée sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéisation.

- A partir de cette solution (solutions synthétiques de nickel  $\text{Ni}^{2+}$ ), et selon les besoins, des successions de dilutions ont été préparées.

#### IV. 4. Mode opératoire des essais d'adsorption

- Les expériences d'adsorption en batch ont été réalisées dans un réacteur double parois 500 ml (Pyrex réacteur). A partir de la solution mère de  $\text{Ni}^{2+}$ , on prépare une solution de 200 ml, qui contient une concentration initiale de  $\text{Ni}^{2+} = 25 \text{ g/L}$ ,  $0,25 \text{ g/L}$  la dose de  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ , pH naturel et une température ambiante.
- On laisse la solution pendant 4 heures et dans cette période on doit faire des prélèvements à des instants réguliers.
- Les aliquotes ont été centrifugées vigoureusement (4000 rpm, 10 min).
- Les prélèvements centrifugés qui n'a pas de couleur, pour faire l'analyse dans l'UV-Visible, Il doit avoir une couleur, et pour obtenir cette couleur dans notre étude, nous devons effectuer le processus de complexation. En présence de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  donné avec le diméthylglyoxime en solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  un complexe rouge-brun  $\text{Ni}(\text{HDm})_2$  (Diméthylglyoximate), il absorbe à  $460 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{max}}$ ) selon la loi de Beer Lambert, avec un coefficient d'absorption molaire de 16000 et une sensibilité de 2 ppm.



**Figure IV. 3** : Mode opératoire des essais d'adsorption

La figure IV. 2 ci-dessous représente le processus de complexation pour avoir obtenu une couleur, rouge-brun.

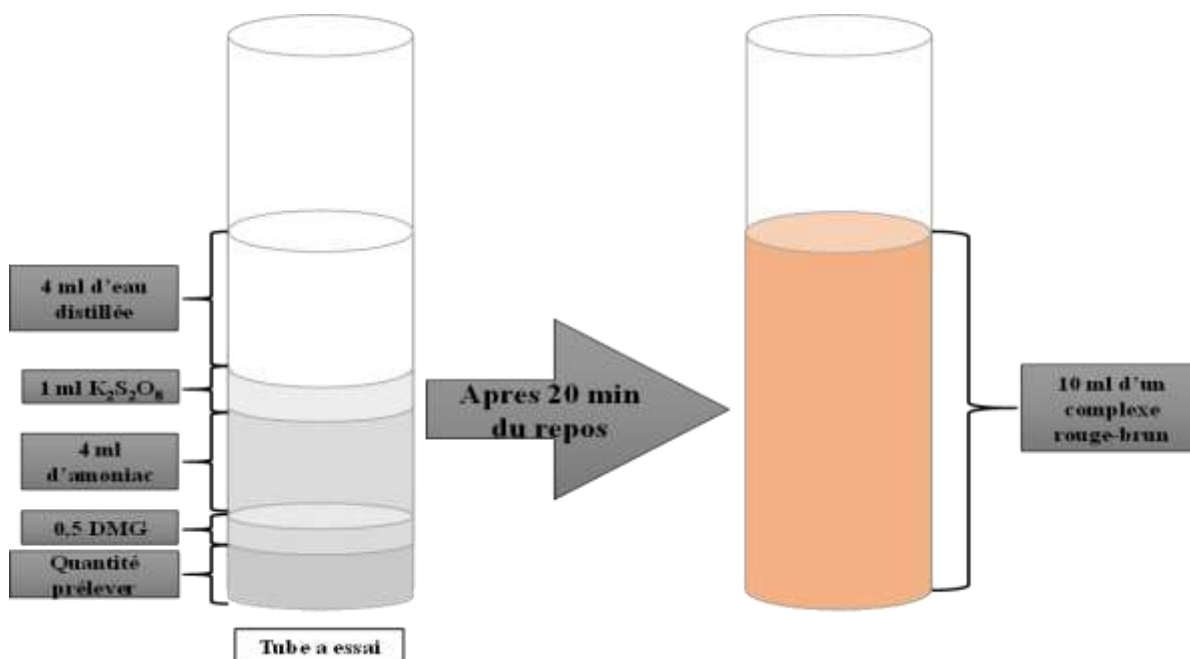


Figure IV. 4 Méthode de complexation du nickel.

- La concentration résiduelle de Ni<sup>2+</sup> a été analysée avec un appareil UV-Visible spectrophotomètre (Optizen, UV-3220 UV).

Le rendement d'adsorption a été calculé à partir de la relation :

$$\text{Rendement \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100 \quad (2)$$

La quantité de Ni<sup>2+</sup> adsorbée en fonction du temps est comptée à l'aide de l'équation :

$$q_e = (C_e - C_t) \times V/m \quad (3)$$

Où : C<sub>e</sub> : Concentration d'équilibre

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (mg/L)

C<sub>t</sub> : Concentration de Ni<sup>2+</sup> au temps t (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

M : Masse d'adsorbant (g).

La capacité d'absorption de MgCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est au centre de cette recherche pour l'élimination du Ni<sup>2+</sup> à partir d'une solution synthétique. L'influence des paramètres physiques tels que la dose de MgCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le pH, la concentration initiale de Ni<sup>2+</sup> (C<sub>0</sub>), le temps de contact et la température sur l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> a été explorée.

#### **IV. 5. Influence des conditions opératoires sur l'élimination des ions de $\text{Ni}^{2+}$**

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité d'adsorption des ions métalliques est une étape importante pour l'optimisation du procédé d'adsorption. Il a été démontré que cette efficacité dépend fortement des caractéristiques physico-chimiques de la solution ou du bain d'adsorption, notamment le pH, la concentration initiale des contaminants, la température et la quantité d'adsorbant.

##### **IV. 5. 1. Effet du temps de contact**

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ , un volume d'une solution mère de nickel à concentration initiale de  $\text{Ni}^{2+}$  égale à 50 mg/L est mélangé avec une dose de catalyseur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4 = 0,5$  g/L. L'ensemble est agité à une vitesse de 300 tours / minute pendant 4 heures et dans ce temps-là, on a prélevé plusieurs prélèvements aux différents temps variant de 0 minute jusqu'à 240 minutes avec un pas de 15 minutes. Des prises d'essai de 10 ml ont été prélevées à chaque temps. Dans cette effet l'adsorption est effectuée à un pH naturel et avec une température ambiante.

##### **IV. 5. 2. Effet du pH**

Le pH de la solution est un paramètre crucial dans l'adsorption des métaux lourds. Il contrôle à la fois la forme chimique des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant et la spéciation des ions métalliques en solution, ce qui influence par la suite les mécanismes de fixation, la sélectivité de l'adsorbant et ses performances d'adsorption, notamment l'équilibre du système.

Pour l'optimisation du pH, une masse de spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  a été introduite dans une concentration initiale des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  est de 50 mg/L. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH : 3, 4, 5, 6 et 7 ajuste par HCl / NaOH et sous une agitation de 300 tours / minute pendant un temps d'équilibre équivalent à 240 minutes. L'adsorption a été effectuée à Température ambiante.

##### **IV. 5. 3. Effet de la dose de semi-conducteur $\text{MgCo}_2\text{O}_4$**

Pour étudier l'effet du rapport massique du solide / liquide ; des essais ont été menés avec des rapports de 0,25 à 1 g/L avec un pas de 0.25 g/L, un pH optimal et une concentration de 50 mg/L et à température ambiante pendant 4 heures et avec des prélèvements réguliers.

#### IV. 5. 4. Effet de la concentration initiale des ions Ni<sup>2+</sup>

L'effet de la concentration initiale des contaminants (Ni<sup>2+</sup>) est un des paramètres les plus étudiés dans le processus d'adsorption. En prenant des concentrations initiales égales à 25, 50, 75, 100 et 125 mg/L, avec un pH optimal, et une dose de semi-conducteur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> optimal à une température ambiante (25 °C). Le mélange est agité à 300 tours / minute. Au temps d'équilibre des prélèvements sont effectués, filtrés, puis, analysés par UV-Visible.

#### IV. 5. 5. Effet de la température

La température est un des paramètres expérimentaux les plus importants affectant le processus d'adsorption. Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions métalliques du nickel. Des essais d'adsorption déroulé à des températures variées : 20 °C, 30 °C 40 °C et 50 °C avec un bain thermostatique ; sous des paramètres optimums et des conditions opératoires identiques à celles présentées précédemment.

#### IV. 6. Réutilisabilité du spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

L'efficacité des processus d'adsorption-désorption a été reproduite avec le même matériau MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour évaluer sa faisabilité cyclique de réutilisation, l'adsorbant a été soigneusement nettoyé à l'eau. Les milieux désorbants, notamment à pH optimal, ont été utilisés pour régénérer l'adsorbat. L'adsorbat désorbé de la solution a été isolé et les concentrations résiduelles de Ni<sup>2+</sup> ont été calculées. L'équation suivante a été utilisée pour mesurer l'utilité de la désorption :

$$\text{désorption (\%)} = \left( \frac{\text{masse desorbé des ions Ni}^{2+}}{\text{Masse adsorbé des ions Ni}^{2+}} \right) * 100 \quad (4)$$

**Chapitre V :**

**Photo-réduction des**

**ions Ni<sup>2+</sup>**

## Introduction

Nous avons mentionné dans le chapitre de photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> tous les produits chimiques que nous avons utilisés dans la synthèse du notre ilménite CrFeO<sub>3</sub> par voie nitrate et détaillé le processus de synthèse, ainsi que la préparation de l'hétéro-système CrFeO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>. Par la suite, nous avons expliqué comment faire l'application de la photo-catalyse des ions Ni<sup>2+</sup> en détail et comment faire l'étude paramétrique de ce procédé.

### V. 1. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont donnés ci-après :

**Tableau V. 1** : Réactifs chimiques utilisés.

Réactifs Chimiques	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Nitrate de chrome hexa-hydraté	Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	400,15	98%	SIGMA ALDRICH
Nitrate de Fer hexa-hydraté	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	403,95	99%	SIGMA ALDRICH
Nickel (II) Sulfate hexa-hydraté	NiO <sub>4</sub> S, 6H <sub>2</sub> O	262,85	98%	SIGMA ALDRICH
Acid Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,079	95 %	
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	99 %	BIOCHEM
Persulfate de potassium	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	270,322	99 %	SIGMA ALDRICH
Diméthylglyoxime	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	116,12	99 %	SIGMA ALDRICH
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub> - P25		99%	Degussa

## V. 2. Synthèse de l'ilménite $\text{CrFeO}_3$

L'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  a été élaborée par voie chimique (voie nitrate) [24], des quantités stœchiométriques de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%) et  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 98%) ont été dissous dans eau distillée, sous agitation magnétique pendant 1 heure pour homogénéiser le mélange. Puis le mélange a été lentement évaporé à  $\sim 150^\circ\text{C}$  et chauffé dans plaque agitateur chauffante à  $350^\circ\text{C}$  pour éliminer à la fois la matière organique carbonisée et les nitrates. La poudre noire était broyée dans un mortier agate, et calcinée à  $600^\circ\text{C}$  dans un four programmé (Nabertherm) à une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

La figure V. 1 ci-dessous représente le diagramme de différentes étapes pour synthétiser l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ .

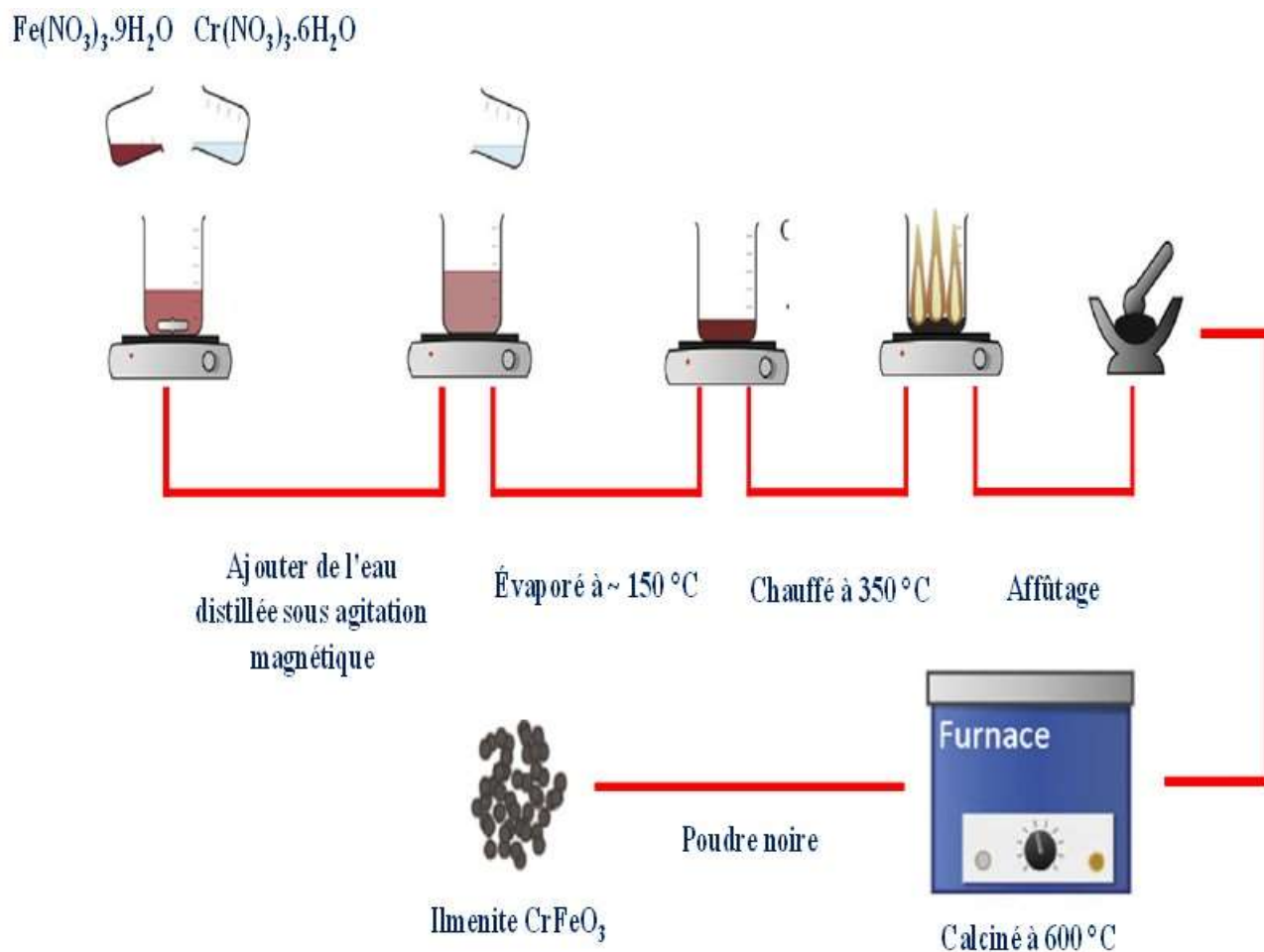


Figure V. 1 : Diagramme de synthèse de l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ .



**Figure V. 2 :** Poudre de l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ .

### V. 3. Caractérisation structurale des catalyseurs

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  commercial utilisé dans ce travail est de type anatase, la forme la plus active (**Figure V. 3**).



**Figure V. 3 :** Poudre de L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

Le  $\text{TiO}_2$  est l'un des oxydes les plus utilisés dans le domaine de la photo-catalyse, il a été étudié par plusieurs auteurs et ces propriétés photo-électrochimiques sont disponibles dans la littérature. Les principales propriétés photo-électrochimiques sont les suivantes :

- $E_g = 3,20 \text{ eV}$
- $V_{fb} = -0,8 \text{ V}$ .

### V. 4. Préparation de l'hétéro-système $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$

L'hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  ont été préparés par un mélange physique à différents pourcentages de  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ : (100% / 0%), (75% / 25 %), (50% / 50%), (25% / 75%) et (0% / 100%) (**Figure V. 4**). Après ces mélanges on a broyé la poudre dans un mortier agate pendant 1 h et laissés

dans une étuve pendant 2 h à une température fixe 100 °C. A la fin, des tests préliminaires ont montré que (25%  $\text{CrFeO}_3$ / 75%  $\text{TiO}_2$ ) donnait la meilleure photo-activité.

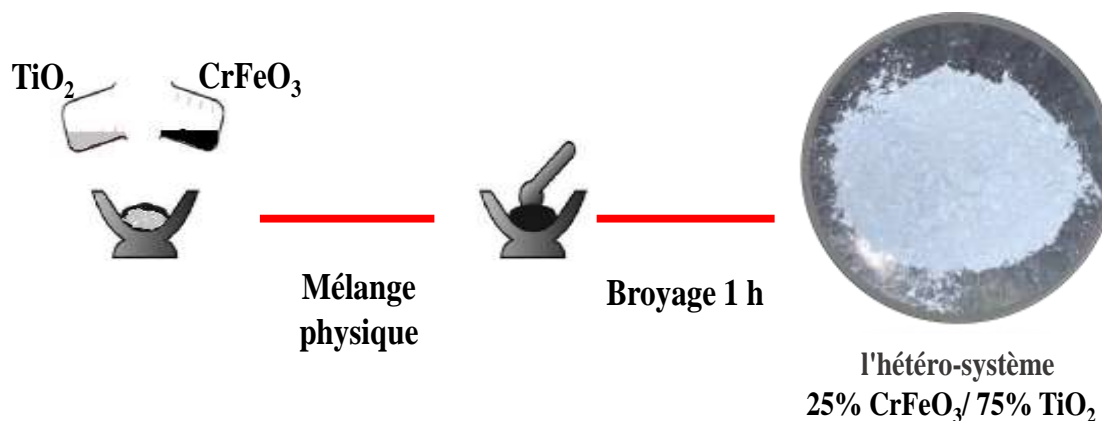


Figure V. 4 : Préparation de l'hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ .

### V. 5. Préparation des pastilles

Pour déterminer les caractérisations photo électrochimique et les propriétés physiques, il est nécessaire de préparer une pastille compacte. Pour cela une masse de 400 mg d'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ , est comprimée sous une pression de 4 kbar sous forme de pastille de (épaisseur ~ 1 mm) puis chauffée à 600 °C (4 h).

La pastille frittée a été prise en sandwich entre deux blocs de résistance en acier inoxydable pour la conductivité électrique.

### V. 6. Préparation des électrodes

L'étude des propriétés de transport et les caractérisations électrochimique et photo électrochimique, a été entreprise dans le but d'établir la courbe de polarisation courant potentiel (I-V) ce qui nécessite de préparer d'électrodes. Le contact ohmique a été réalisé sur la pastille arrière avec du fil de cuivre et de la peinture argentée (la laque conductrice d'argent). L'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que seule une face de l'électrode, soit en contact avec l'électrolyte.

L'analyse électrochimique a été réalisée dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) dans une cellule à trois électrodes :

- L'électrode de travail (WE :  $\text{CrFeO}_3$ ),
- La contre-électrode de Pt,
- L'électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  comme référence.

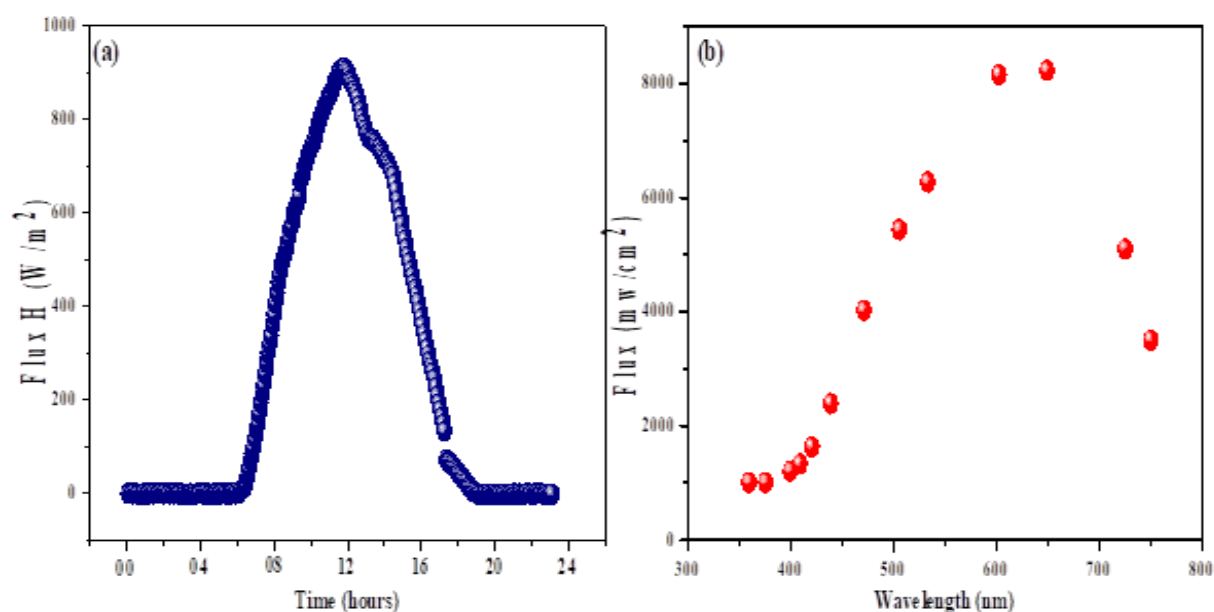
L'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  tel qu'il a été préparé existe seulement sous la forme de type *p* comme nous le

démontrerons ultérieurement par les mesures du pouvoir thermoélectrique et les courbes de capacité.

Les courbes  $J(E)$  courant-potentiel ont été tracées à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  à l'aide d'un Potentiostat PGZ 301 et la caractéristique capacité-potentiel ( $C^{-2} - E$ ) a été tracée à une fréquence de 10 kHz. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été étudiée dans la région ( $10^{-3} - 10^3 \text{ Hz}$ ) après stabilisation du potentiel de circuit ouvert.

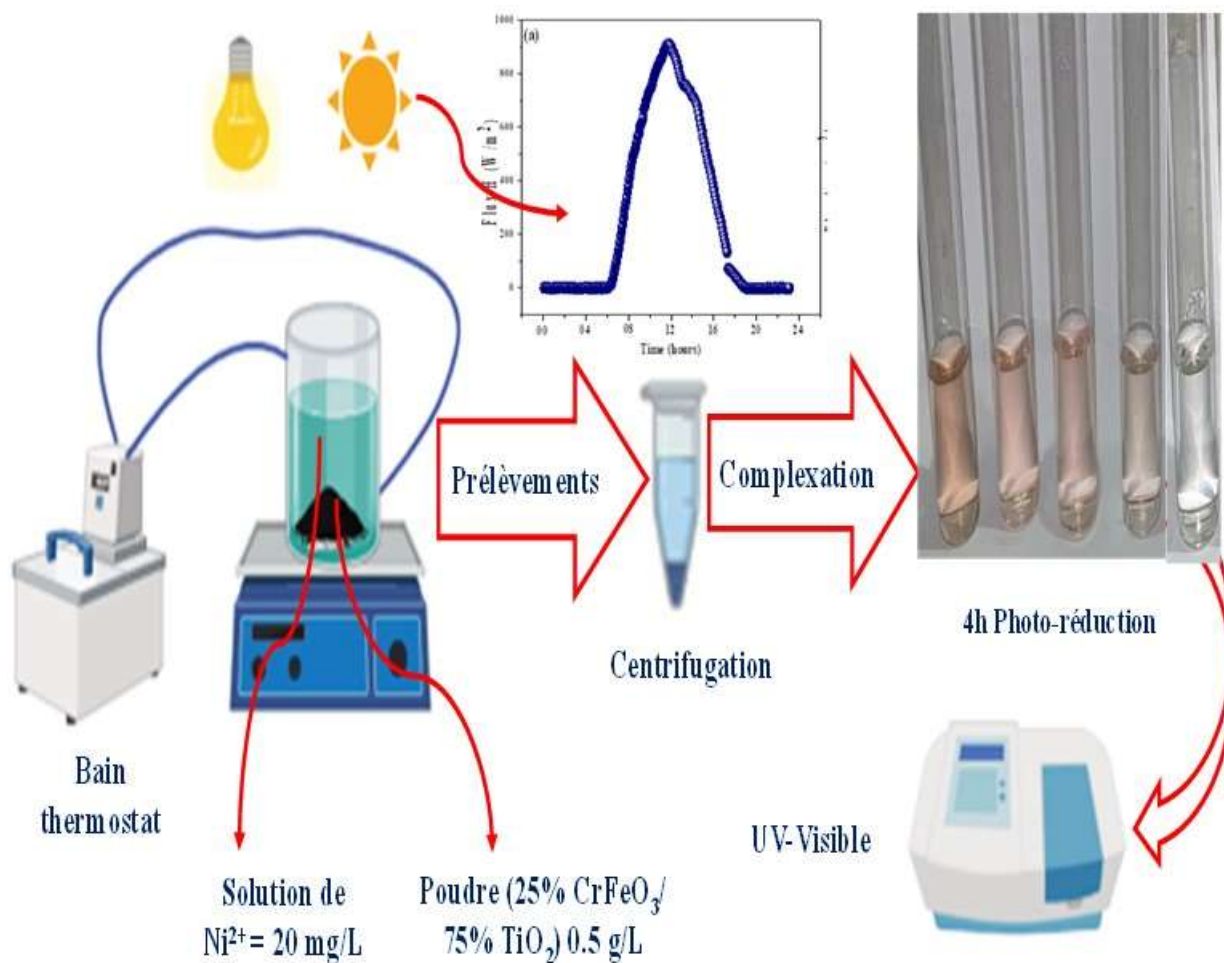
### V. 7. Mode opératoire des essais de la photo-réduction du $\text{Ni}^{2+}$

- La solution mère (1000 mg/L) a été préparée par des sulfates de nickel  $\text{NiO}_4\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec une pureté de 98% dans de l'eau distillée.
- La photo-réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'hétéro-système ( $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ ) a été réalisée dans un réacteur Pyrex double paroi de volume de 500 ml ; la température a été fixée à  $20^\circ\text{C}$  (T ambiante) grâce à un bain thermostat.
- Les tests préliminaires de la photo-réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  a été réalisée avec 0,5 g/L de l'hétéro-système (25%  $\text{CrFeO}_3$ / 75%  $\text{TiO}_2$ ) a été dispersé dans 200 ml de solution de  $\text{Ni}^{2+}$  (20 mg/L) à pH libre.
- La suspension a été agitée pendant 240 minutes dans l'obscurité dans un réacteur fermé pour atteindre l'équilibre d'adsorption, avant d'être exposée à des sources lumineuses (rayonnement solaire (**Figure V. 4. a**) et lampe au tungstène (**Figure V. 4. b**)) ; le flux a été mesuré avec un pyranomètre MS-410 et toutes les expériences photo-catalytiques ont été étudiées par une journée ensoleillée.



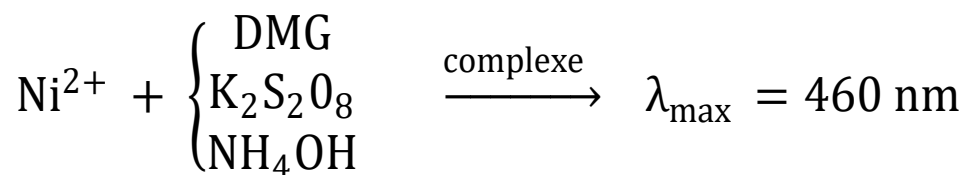
**Figure V. 5** Spectres de distribution de (a) la lumière solaire et (b) la lampe au tungstène.

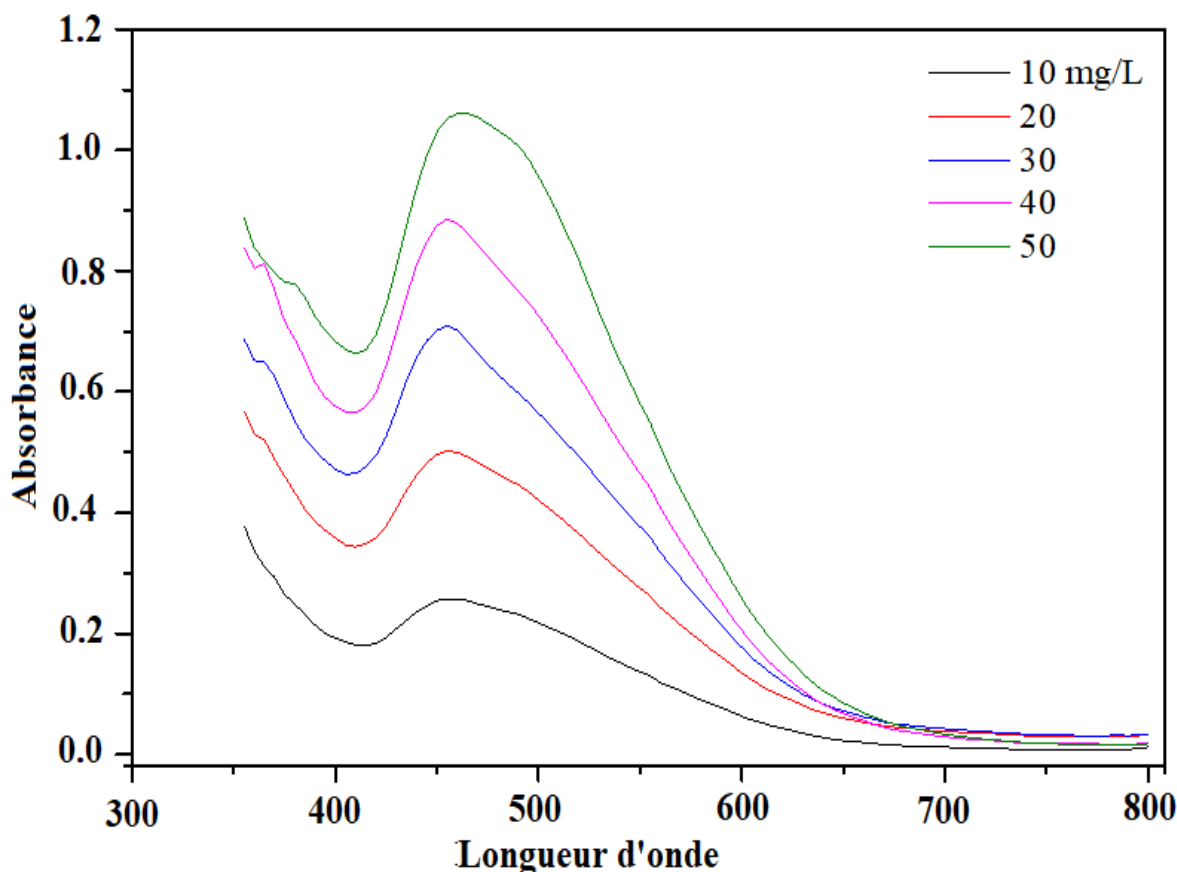
- Après 4 heures dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption, on laisse la solution 240 minutes exposée à la lumière pour une maximum photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  et pendant ce temps on fait des prélèvements réguliers pour une étude bien précise.
- Les aliquotes ont été régulièrement prélevées et centrifugées (HETTICH Zentrifugen Universel 320, 4000 rpm, 10 minutes) pour séparer les particules solides du surnageant.
- La concentration résiduelle en  $\text{Ni}^{2+}$  a été titrée par spectrophotométrie UV-Visible après complexation.



**Figure V. 6 :** Mode opératoire des essais de la photo-réduction du  $\text{Ni}^{2+}$ .

- La solution de  $\text{Ni}^{2+}$  a été mélangée avec du diméthylglyoxime en présence de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans une solution d'ammoniac.





**Figure V. 7 :** Spectre d'absorption des ions Ni<sup>2+</sup> en présence de DMG.

- Selon la loi de Beer Lambert, le complexe rouge-brun Ni (HDm)<sub>2</sub> présente une absorption maximale ( $\lambda_{\max} = 460$  nm) avec un coefficient d'absorption molaire de 16000 et une sensibilité de 2 mg/L. Le pourcentage de photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> a été déterminé selon la relation :

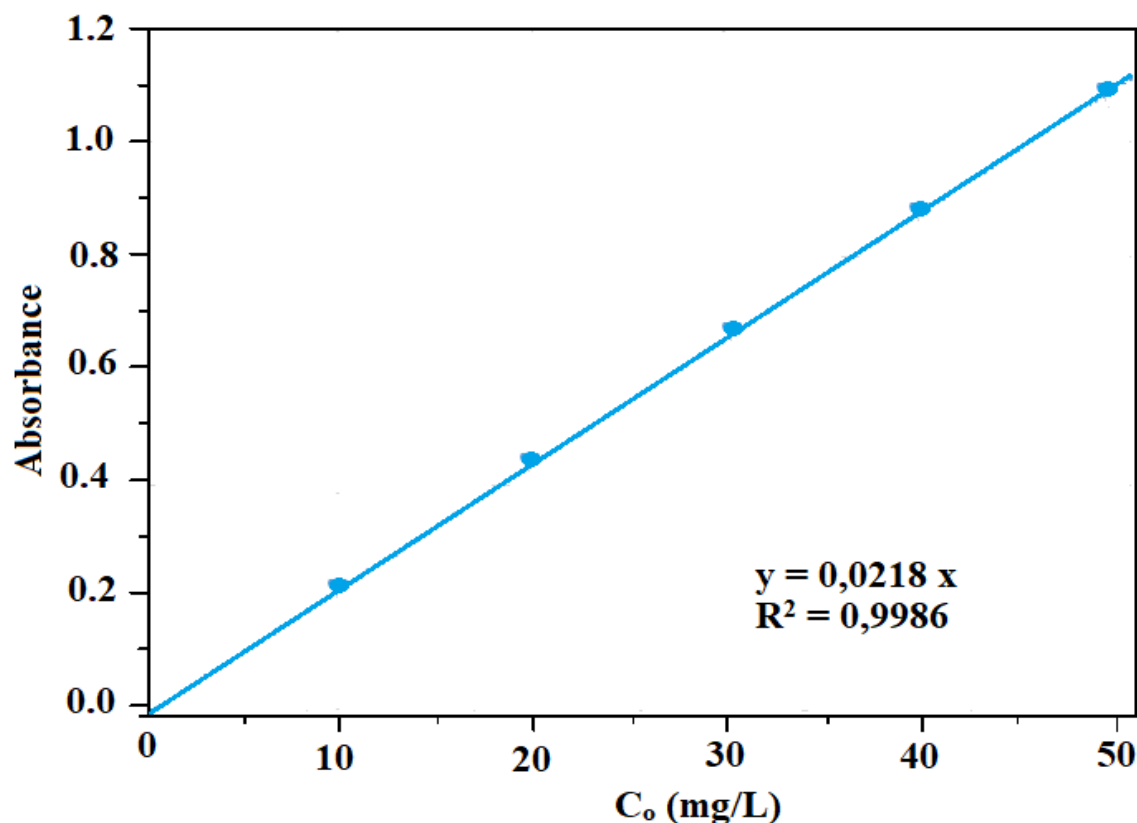
$$\text{photo - réduction de Ni}^{2+} (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Où :  $C_i$  : Concentration initiale de Ni<sup>2+</sup> (mg/L),

$C_f$  : Concentration résiduelle de Ni<sup>2+</sup> (mg/L).

Le thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> a été utilisé comme piègeur de trous en raison de son potentiel (-0,8 V) moins anodique que le CrFeO<sub>3</sub>-VB.

La **figure V. 7** représente la courbe d'étalonnage du nickel utilisé dans ce travail.



**Figure V. 8 :** Courbe d'étalonnage des ions Ni<sup>2+</sup>.

Les paramètres opérationnels tels que le pH, la dose de catalyseur, le rapport massique (CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) et la concentration initiale ( $C_0$ ) de Ni<sup>2+</sup> ont été étudiés. Afin d'obtenir la valeur optimale de chaque paramètre, nous l'avons fait varier tout en gardant l'autre constant.

### V. 8. Effet de rapport massique

Le rapport massique de l'hétéro-système CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> était varié par des pourcentages suivants : (0% / 100%) ; (25% / 75%) ; (50% / 50%) ; (75 % / 25 %) et (100 % / 0), avec une masse d'hétéro-système 0.5 g/L et une concentration initiale  $C_0$  de Ni<sup>2+</sup> est de 20 mg/L et un pH libre.

### V. 9. Effet du pH

A partir des tests du premier effet, on a montré que (25% CrFeO<sub>3</sub> / 75% TiO<sub>2</sub>) qui est le meilleur pour notre photo-réduction de Ni<sup>2+</sup>. Pour l'optimisation du pH, une masse de l'hétéro-système a été introduite dans une concentration initiale de Ni<sup>2+</sup> de 20 mg/L. La photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> a été effectuée à différentes valeurs de pH : 3,05, 6,3 et 7,2, il a été ajusté avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH (0,1 M) en utilisant un pH-mètre Hanna HI 2210.

**V. 10. Effet de la dose de l'hétéro-system (25% CrFeO<sub>3</sub> / 75% TiO<sub>2</sub>)**

Un rapport massique optimal (25% CrFeO<sub>3</sub> / 75% TiO<sub>2</sub>) et un pH optimal 7,2, avec une concentration initiale de Ni<sup>2+</sup> de 20 mg/L, on varie la dose de 0,25 à 1 g/L pendant 240 minutes et avec des prélèvements réguliers.

**V. 11. Effet de la concentration initiale des ions Ni<sup>2+</sup>**

En prenant des concentrations initiales égales à 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L, avec un pH optimal de 7,2, une dose de l'hétéro-système optimale (25% CrFeO<sub>3</sub> / 75% TiO<sub>2</sub>) de 0,75 g/L et à une température ambiante (25 °C).

**V. 12. Réutilisabilité du l'hétéro-system (25% CrFeO<sub>3</sub> / 75% TiO<sub>2</sub>)**

La réutilisabilité du photo-catalyseur est un facteur important pour les applications pratiques et doit donc être prise en considération. A cet effet, une série d'expériences de recyclage pour la réduction de Ni<sup>2+</sup> ont été réalisées dans les conditions expérimentales optimales (15 mg/L, pH ~7,2, TiO<sub>2</sub> 75% et 0,75 g/L dose de catalyseur) pour 4 h d'illumination.

# **Chapitre VI :**

# **Méthode d'analyse**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté la plupart des analyses que nous avons effectuées dans notre recherche, et ceci pour rappeler la plupart des caractéristiques physique et morphologique et électrochimique qui s'y rapportent pour notre spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  et l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ .

### VI. 1. Analyse par Diffractométrie de Rayons X (DRX)

C'est une méthode d'analyse simple qui permet d'identifier la nature, la structure et le contrôle de la pureté des produits cristallisés contenus dans un matériau donné par diffraction des rayons X. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre PANalytical avec irradiation Cu K.

Le DRX est une technique non destructive utilisée pour caractériser les matériaux à l'état solide. Il peut fournir des informations précieuses sur la phase cristalline car chaque solide cristallin a un motif DRX unique.

La structure d'un cristal est analysée par les diagrammes de diffraction des rayons X. Lorsque la lumière des rayons X avec une longueur d'onde  $\lambda$  est incidente sur un cristal, un pic de diffraction se produit si la condition de Bragg est satisfaite :

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (1)$$

Où :  $d$  : L'espacement du réseau du cristal

$\Theta$  : L'angle d'incidence.

L'émission Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) d'une cible en cuivre est la source de rayons X la plus courante pour la mesure de diffraction. En outre, un modèle DRX de poudre est également utilisé pour déterminer la taille moyenne des cristallites des nanoparticules. À partir du diffractogramme résultant, la taille des cristallites ( $D$ , nm) peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (2)$$

Où :  $D$  : Taille moyenne des nanocristallines (nm)

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X ( $1,5418 \text{ \AA}$ )

$\beta$  : Pleine largeur à l'intensité mi- maximale (FWHM) (en radians)

$\Theta$  : L'angle de Bragg du pic d'intérêt.

Dans notre étude, la mesure de la diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée par un diffractomètre à rayons X en utilisant le rayonnement Cu  $K\alpha$ . Un mode de balayage continu a été utilisé pour collecter  $2\Theta$  données de  $10$  à  $80^\circ$  avec un pas d'échantillonnage de  $0,1$  et une vitesse de balayage de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Des échantillons en poudre fine comme le  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrFeO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et 25%  $\text{CrFeO}_3$  / 75%  $\text{TiO}_2$  ont été étalés sur un porte-échantillon en verre de quartz pour mesurer la DRX.

## **VI. 2. Analyse par le Microscope électronique à Balayage**

La Microscopie Électronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon. Ainsi, elle apporte des informations sur sa structure et sa texture mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

L'analyse de la morphologie de la surface des matériaux suivants :  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrFeO}_3$ , et 25%  $\text{CrFeO}_3$  / 75%  $\text{TiO}_2$  est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (MEB, Philips XL30 ESEM-EDS). En outre, la composition élémentaire d'un échantillon peut être déterminée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

L'EDX est la technique la plus couramment utilisée et implique l'ionisation de l'échantillon à partir des rayons X du microscope. Les émissions de rayons X de cet événement d'ionisation sont ensuite analysées avec un détecteur à dispersion d'énergie à l'état solide. Chaque élément émet un motif unique de lignes de rayons X à partir des coques K, L et M, ce qui permet une analyse. Cette technique est également utile pour construire des cartes élémentaires pour caractériser la composition microstructurale et la distribution élémentaire des catalyseurs multi composants sur l'échelle nanométrique.

## **VI. 3. Analyse par Microscopie électronique à Transmission (TEM / HERTEM)**

La microscopie électronique à transmission (TEM) est utilisée pour obtenir des images à haute résolution (atomique) des matériaux. Le TEM transmet un faisceau d'électrons focalisé à haute énergie à travers un échantillon. Les électrons se dispersent sur les noyaux des atomes de l'échantillon et sont projetés sur un écran fluorescent.

Dans cette étude, le TEM de  $\text{CrFeO}_3$  a été réalisé à l'aide d'un (Jeol 2100F). Préparation d'échantillon en microscopie électronique (TEM) : le photo-catalyseur  $\text{CrFeO}_3$  ont été dispersés dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons (méthanol de haute pureté à 99,8 %, Sigma Aldrich Co) et une petite gouttelette de la suspension a été placée sur une grille de carbone trouée (Cu). Lors du séchage, l'échantillon a été légèrement recouvert de carbone pour éviter de se charger sous le faisceau d'électrons.

#### VI. 4. Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule.

La spectroscopie infrarouge IR, nous a permis de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions.

Dans cette thèse, le spectromètre IR a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre SAFAS MONACA, L'échantillon a été enregistré sous forme de disque KBr dans la plage de nombre d'ondes de 4000 à 450  $\text{cm}^{-1}$  pour le  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ .

#### VI. 5. Analyse de la Surface spécifique (BET)

La caractérisation texturale, telle que la surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores des photo-catalyseurs tels que synthétisés :  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrFeO}_3$ , et 25%  $\text{CrFeO}_3$  / 75%  $\text{TiO}_2$ , a été obtenue par mesure de l'isotherme de sorption  $\text{N}_2$  à l'aide d'un équipement micrométrique ASAP-2010, V5.01 G Equipment.

Les échantillons ont été dégazés à 150 °C sous vide pendant un intervalle de temps suffisamment long pour atteindre une pression constante ( $< 10$  m Hg).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été mesurées à la température de l'azote liquide (77 K) pris  $P/P_0$  de 0 à 0,99. Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode BET ( $S_{\text{BET}}$ ).

#### VI. 6. Analyse par Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) est une technique spectroscopique quantitative qui mesure la composition élémentaire et les états chimiques et électroniques des éléments qui existent dans un matériau.

Cette technique utilise une source de rayons X monochromatique pour exciter les électrons des niveaux centraux des atomes près de la surface d'un échantillon solide dans le vide. Les électrons éjectés de l'échantillon sont collectés par un électron hémisphérique analyseur d'énergie qui mesure l'énergie cinétique des électrons éjectés. L'énergie cinétique mesurée peut être utilisée pour déterminer l'énergie de liaison (BE) de l'électron à partir de l'équation suivante :

$$E_{BE} = h\nu - E_{Kin} - \Phi \quad (3)$$

Où :  $h$  : Constante de Planck,

$\nu$  : Fréquence de la source d'énergie d'excitation

$\Phi$  : Travail de sortie du spectromètre.

Chaque électron éjecté d'un élément à une énergie de liaison caractéristique et la position de cette énergie de liaison est utilisée pour identifier l'élément et le niveau central de l'électron qui peuvent être trouvés en consultant les tables d'énergie de liaison.

Les intensités des pics peuvent être utilisées pour déterminer quantitativement la composition élémentaire et les positions des pics peuvent être utilisées pour déterminer les états d'oxydation des éléments.

Dans cette thèse, l'analyse XPS des matériaux suivants :  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  et 25%  $\text{CrFeO}_3$  / 75%  $\text{TiO}_2$  a été menée à l'aide de l'équipement ESCALAB 250Xi (Thermo Scientific), utilisant une source de rayons X monochromatique Al K alpha (1486.6 eV), bien que la déconvolution du modèle XPS a été obtenu à l'aide du logiciel XPS-PEAK 4.1.

### **VI. 7. Analyse de potentiel Zeta ( $\zeta$ )**

Le potentiel zêta de spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  synthétisé a été déterminé à l'aide d'une configuration Malvern Zetasizer nano ZS. Les échantillons ont été préparés par dispersion de 0,1 g d'adsorbants (spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ) dans 10 ml d'eau distillée sous agitation pendant 20 minutes à différent pH.

### **VI. 8. Analyse thermique (ATG-DTG)**

L'analyse thermique (ATG) est une technique thermique importante et largement utilisée pour la caractérisation des matériaux solides, y compris les matériaux polymères, organiques, inorganiques et composites.

L'ATG peut déterminer :

- La teneur en humidité/liquide et la présence d'espèces volatiles,
- Les températures de décomposition,
- La vitesse de dégradation.

Dans cette thèse, l'étude ATG sur l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  a été réalisée sur un analyseur de type Setaram (AG0084 LABSYSTEM) couplée à un spectromètre différentiel (DTA). La courbe de thermogravimétrie (ATG-DTG) a été enregistrée dans la gamme de température 0-900 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C min<sup>-1</sup> sous un flux d'air.

Cette analyse permet de vérifier et de délimiter la stabilité du produit final et de déterminer la température optimale de calcination.

### VI. 9. Analyse par Spectrométrie de réflectance diffuse UV-Visible (UV-Vis DRS)

Les excitations électroniques des électrons des bandes pleines vers les bandes vides sont typiquement induites par un rayonnement électromagnétique dans le domaine de la lumière UV et visible (spectroscopie UV-Vis).

Avec la constante de Planck  $h$  et la vitesse de la lumière  $c$ , la longueur d'onde  $\lambda$  peut être convertie en énergie d'excitation selon l'équation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

En fonction de l'écart d'énergie entre le maximum de la bande de valence (Max VB) et le minimum de la bande de conduction (Min CB), les photons avec des longueurs d'onde trop longues pour exciter un électron dans les bandes vides passeront, tandis que les photons avec des quantités suffisantes d'énergie passeront. L'absorption et sur la base des règles de sélection électroniques, un électron à l'état excité est créé.

La spectroscopie UV-Vis convient donc pour déterminer des informations importantes sur la structure électronique et peut être utilisée pour estimer les valeurs de la bande interdite.

Les propriétés optiques de toutes les nanoparticules telles que synthétisées ont été étudiées par des spectres de réflectance diffuse. Les spectres de réflectance diffuse des photo-catalyseurs en poudre ont été mesurés en plaçant les échantillons dans une cellule de quartz de 1 mm à l'aide d'un spectromètre UV-Vis (Specord Plus 2000) à température ambiante.

L'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  pur en poudre a été utilisée comme échantillon de référence. L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) des nanoparticules a synthétisées a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Où :  $A$  : Coefficient d'absorption

$\nu$  : Fréquence lumineuse

$E_g$  : L'énergie de la bande interdite

$A$  : une constante.

Parmi eux, le ( $n$ ) est déterminé par le type de transition optique d'un semi-conducteur ( $n = 1/2$  pour transition directe et  $n = 2$  pour la transition indirecte). Pour un matériau semi-conducteur, un tracé de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  contre  $h\nu$  doit montrer une région linéaire juste au-dessus du bord d'absorption optique. L'énergie de la bande interdite a été calculée en extrapolant une ligne droite à l'axe des abscisses, où  $\alpha$  est zéro, pour  $E_g = h\nu$ . Selon la théorie de Kubelka-Munk, la réflectance diffuse est liée au coefficient d'absorption comme :

$$\frac{\alpha}{s} = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6)$$

Où :  $D$  : Coefficient de diffusion.

La bande interdite d'énergie optique (valeurs  $E_g$ ) pour la transition directe peut donc être estimée à partir d'un tracé de  $(F(R) h\nu)^2$  vs  $h\nu$  et celle pour la transition indirecte peut être estimée à partir du tracé de  $(F(R) h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ , les interceptions des tangentes à l'axe des abscisses donnant les énergies de bande interdite des semi-conducteurs.

## VI. 10. Caractérisations électrochimiques

### VI. 10. 1. Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques

L'étude photo-électrochimique est nécessaire pour déterminer :

- Le type de conduction dans le semi-conducteur ( $p$  ou  $n$ ) ;
- Le domaine de stabilité électrochimique ;
- Le potentiel de la bande plate (V BP) ;
- Le courant d'échange ( $I_{ech}$ ) ;
- Le potentiel et la vitesse de corrosion ;
- Le potentiel du couple  $H_2O/H_2$  (le potentiel d'hydrogène) ;

Pour cela, nous avons utilisé une cellule électrochimique à double parois en pyrex contenant la solution électrolytique  $Na_2SO_4$  (0,1 M). Le système comprend trois électrodes :

- L'électrode de travail (WE :  $CrFeO_3$ ) composée d'une pastille frittée à 600 °C.
  - Le polissage des électrodes est une étape cruciale dans l'étude électrochimique.
  - L'échantillon préparé est poli en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine (1200  $\mu m$ ).
  - Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée.
- Une électrode de référence  $Ag / AgCl / Cl^-$ .
- Une électrode auxiliaire polarisable en platine (Pt) de surface 1  $cm^2$ , la plaque est nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

Les courbes  $I(V)$  ont été tracées au moyen du dispositif expérimental à l'aide d'un potentiostat PGZ 301 type Volta-lab. représenté par la **Figure VI. 1**. A chaque mesure, on suit le potentiel libre du système, jusqu'à sa stabilisation, condition souhaitable pour obtenir des courbes exploitables.

## VI. 10. 2. Mesure de l'impédance à fréquence variables

Les courbes Nyquist et Bode sont effectuées au potentiel libre dans la gamme de fréquence ( $10^{-3}$ - $10^3$  Hz) à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , cela pour le mécanisme de transfert de charge à l'interface semi-conducteur électrolyte.

Ces expériences permettent de tirer par régression circulaire les paramètres électrochimiques suivants

- Résistance de transfert de charge  $R_t$ .
- Résistance de l'électrolyte  $R_{el}$ .
- Angle de déplétion  $\theta$ .
- CPE (Constant phase élément).
- Facteur d'homogénéité  $n$ .

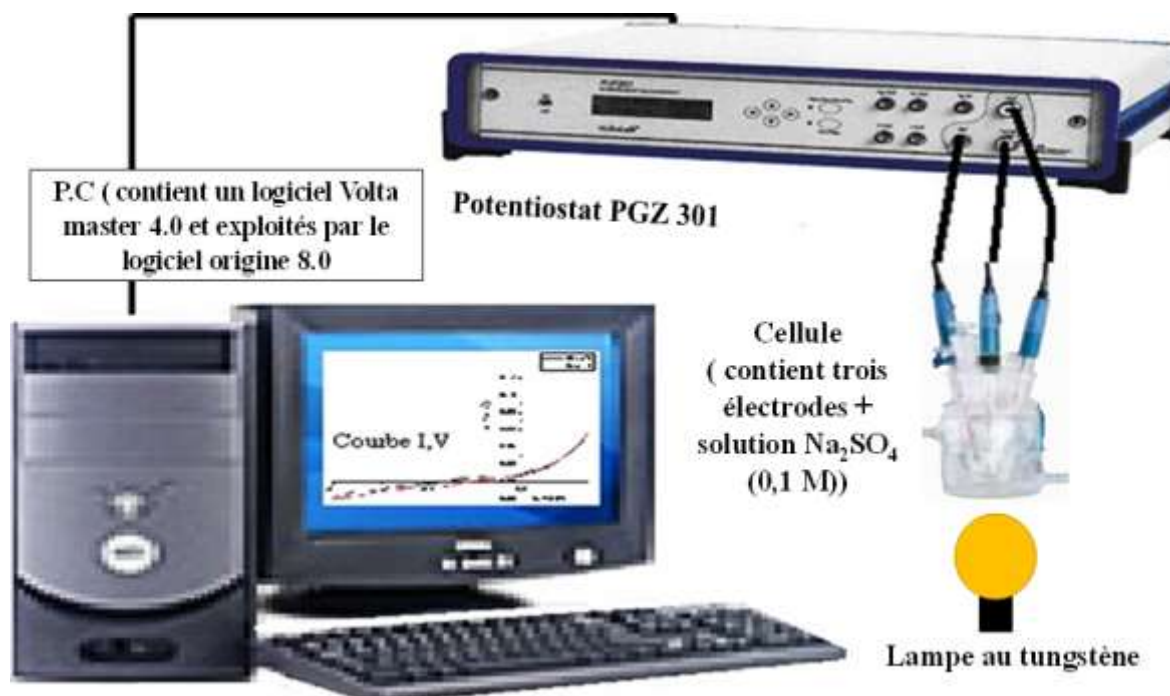


Figure VI. 1 : Dispositif de mesures électrochimiques.

### VI. 10. 1. Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)

Les trois électrodes (électrode de platine, électrode de référence et électrode de travail) baignent dans la solution électrolytique. Le potentiel de l'électrode de travail ( $\text{CrFeO}_3$ ) est contrôlé par le Potentiostat, une fréquence fixe est appliquée avec un incrément de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

La mesure de la permittivité (ou constant diélectrique) associée à la mesure de la capacitance nous permet d'accéder grâce à la relation de Mott Schottky, au Potentiel de la bande plate (V BP), à la

densité des porteurs de charge NA/D respectivement pour CrFeO<sub>3</sub> (type *p*) et à la longueur de la région de charge spatiale (W).

Tous les résultats obtenus en électrochimie sont analysés à l'aide d'un logiciel Voltmaster 4.0 et exploités par le logiciel **origine 8.0**.

### **Conclusion**

Dans cette partie, nous avons présenté trois chapitres détaillés sur les produits et les méthodes de préparations de nos semi-conducteurs comme : le spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'ilménite CrFeO<sub>3</sub> et la préparation de l'hétéro-système 25 % CrFeO<sub>3</sub>/ 75 % TiO<sub>2</sub>, et leurs applications sur l'adsorption et la photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> respectivement. Ainsi, les analyses qui donnent leur propriété physique, morphologique et photo-électrochimique, sont réalisées pour effectuer leurs caractéristiques mais confirmer leurs travaux dans le domaine de traitement des eaux autrement dit dans le domaine de traitement des polluants inorganique comme : les métaux lourds. Dans ce cas, c'est les ions de Nickel Ni<sup>2+</sup>.

**Partie 3 :**

**Résultats et discussion**

## **Introduction**

Lors de la partie précédente, nous avons procédé à la synthèse des deux matériaux l'ilmenite  $\text{CrFeO}_3$  et le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  et la préparation de notre hétéro-système  $\text{CrFeO}_3 / \text{TiO}_2$  à différents pourcentage, pour l'utiliser dans notre étude qui est la réduction et l'élimination des ions de  $\text{Ni}^{2+}$ , par la photo-réduction et l'adsorption.

Par la suite, nous avons identifié nos matériaux par plusieurs méthodes d'analyse physico-chimique, et photo-électrochimique.

Dans cette partie, on a présenté nos résultats pour les deux applications différentes quand à utiliser pour l'élimination des ions de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) par deux procédés différents comme l'adsorption par le ( $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ) et la photo-réduction par l'hétéro-système (25%  $\text{CrFeO}_3$ / 75%  $\text{TiO}_2$ ), et on a discuté nos analyse et nos applications pour bien éclaircir les mécanismes.

Pour cela on a devisé cette partie en deux chapitres pour l'explication des phénomènes, ensuite nous avons vu des analyse physico-chimique. Après, on voit une étude paramétrique, à la fin on doit terminer cette partie par une conclusion générale.

**Chapitre VII :**  
**Adsorption des ions**  
**Ni<sup>2+</sup>**

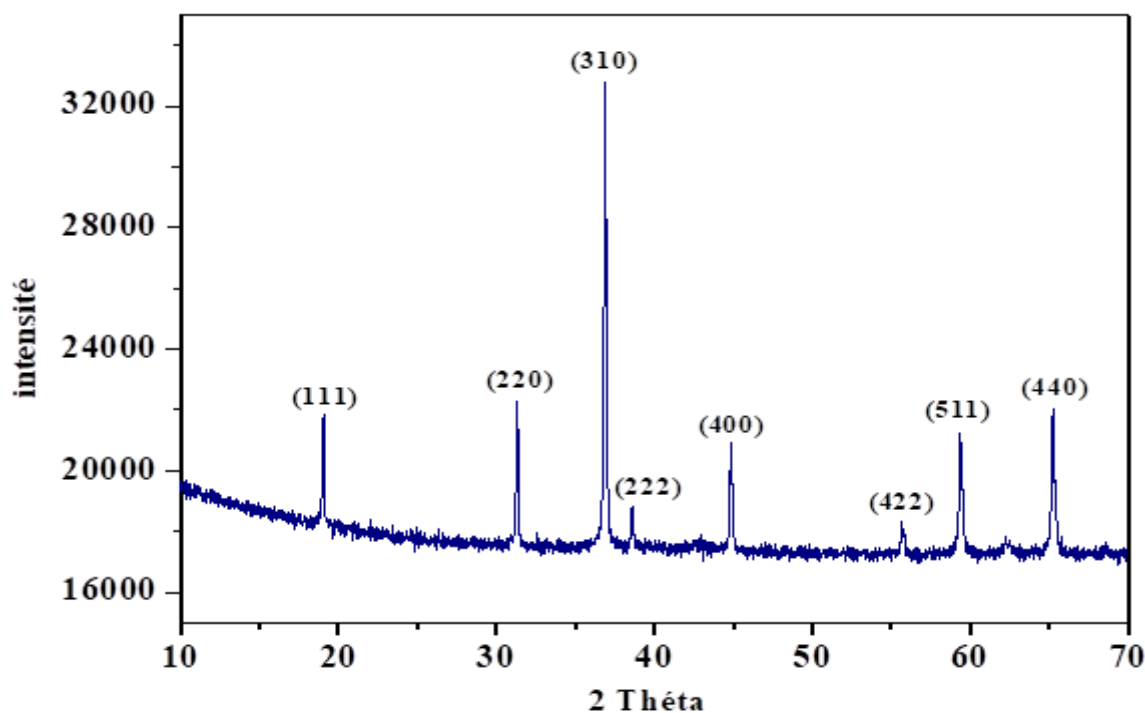
## Introduction

Dans cette partie, nous avons présenté nos analyses pour le semi-conducteur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  préparé la première fois par voie nitrate comme : le diffractomètre de rayons X (DRX), la Microscopie électronique à balayage (MEB) avec l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), (BET), la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et le potentiel Zeta. Toutes ces analyses, pour une identification exacte de notre matériau  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ . L'adsorption a été évaluée par la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  induite par  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  cette étude a été faite pour la première fois elle est originale. On a étudié plusieurs paramètres qui influent sur l'augmentation de rendement de l'adsorption des ions du Nickel tels que : le temps de contact, le pH de la solution qui contient le nickel, la dose de l'adsorbant (catalyseur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ ), la concentration initiale des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  ainsi que l'effet de température qui influe sur l'élimination. Ensuite, le développement des résultats obtenus a été effectué à partir de différentes études : l'étude des isothermes d'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique et l'étude thermodynamique. A la fin on a effectué une étude de recyclabilité.

### VII. 1. Analyse physico-chimique pour $\text{MgCo}_2\text{O}_4$

#### VII. 1. 1. Analyse par le diffractomètre de rayons X (DRX)

Le produit  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  obtenu après calcination à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  a été analysé par diffraction X (DRX)



**Figure. VII. 1** Diffraction des rayons X de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  préparé par voie nitrate.

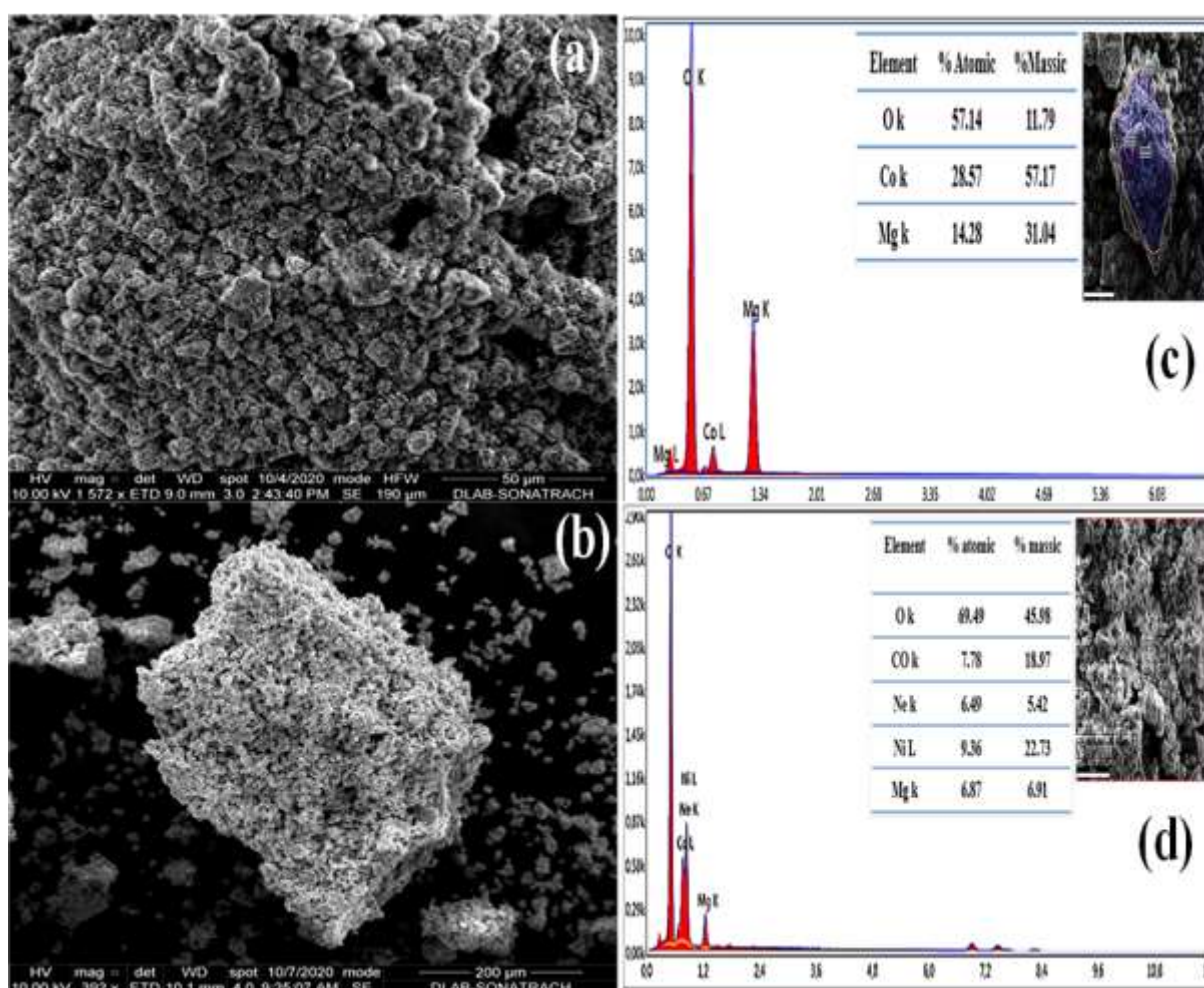
La phase cristalline, préparée par voie nitrate, a été identifiée par l'analyse de diffractomètre de rayons X (DRX), quand peut voir cette dernière dans la (**Figure VII. 1**).

Le patron de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  est caractéristique d'une seule phase, cristallisant dans une structure spinelle et tous les pics sont indexés dans une symétrie cubique (**Groupe spatial : Fd-3m**) [156 – 157] en parfait accord avec le **JCPDS N° 81-0667** [158 - 159].

La structure spinelle normale  $\text{Mg}[\text{Co}]_2\text{O}_4$  est un réseau cubique serré d'ions  $\text{O}^{2-}$  où la moitié des octaèdres et un huitième des tétraèdres sont occupés par  $\text{Co}^{2+}$  avec une constante de réseau raffinée de 8,0536(9) Å.

### VII. 1. 2. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) avec l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La morphologie de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  a également été étudiée par analyse MEB après et avant adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$ , on présente ces résultats sur la **Figures VII. (2. a - 2. b)**.



**Figure VII. 2** Images MEB (a) avant et (b) après adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$ , Analyse EDX avant (c) et après adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  (d).

L'image montre des grains uniformes de forme hexagonale avec une porosité visible de l'adsorbant et l'existence de pores élargis de différentes tailles. Les grains sont regroupés et liés entre eux, formant de gros agglomérats, montrant que les amas de nickel sont adsorbés sur la surface externe de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

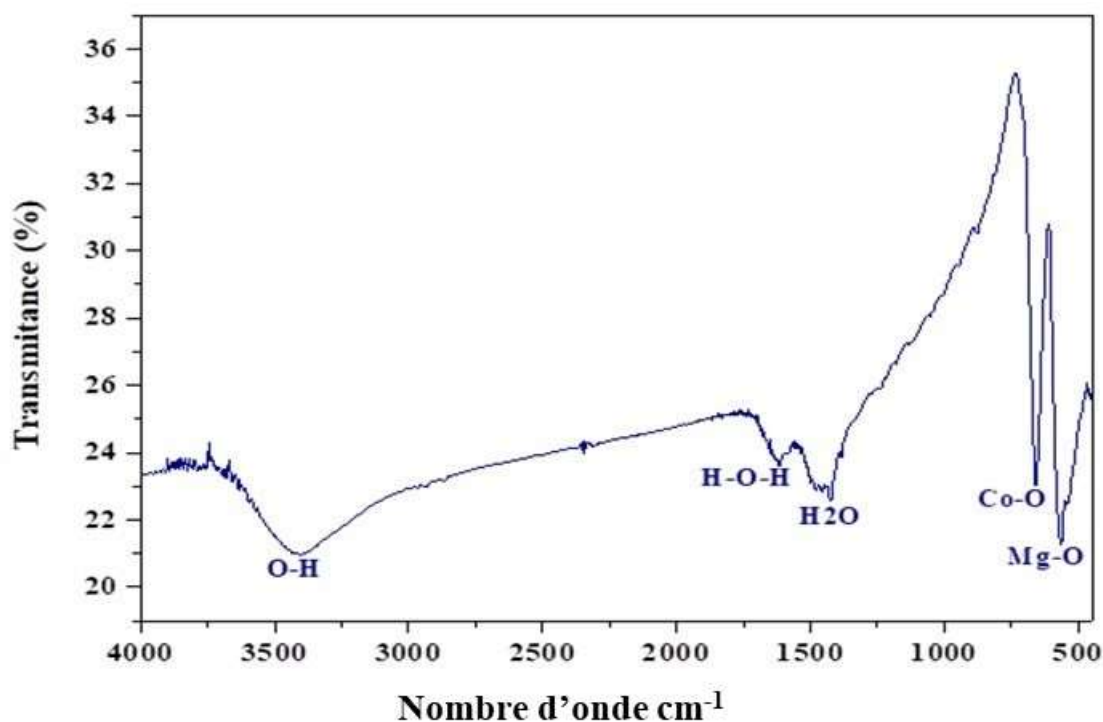
L'analyse EDX permet une analyse locale ou globale de l'oxyde. Cette technique permet une analyse quantitative aussi bien sur des échantillons massifs que sur des fragments, grains ou résidus de quelques micromètres.

Les compositions de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avant et après adsorption des ions du Nickel ont été déterminées et présentées dans **Figures VII. (2. c - 2. d)**. La présence des principaux éléments : Oxygène 'O', Magnésium 'Mg' et Cobalt 'Co' avant adsorption sont proches des rapports massiques attendus et aussi en bon accord avec la composition nominale de la formulation spinelle et la présence de 'Ni' après adsorption.

Enfin, l'analyse morphologique donne des images pour identifier la taille des graines, mais l'analyse quantitative EDX donne les compositions dans notre matériau, elle confirme aussi que le procédé d'adsorption est juste et l'adsorbant adsorbe notre polluant.

### VII. 1. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La **Figure VII. 3** montre le spectre FTIR de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la plage (450 - 4000 cm<sup>-1</sup>). Habituellement, les vibrations des oxydes inorganiques apparaissent en dessous de 1000 cm<sup>-1</sup>.



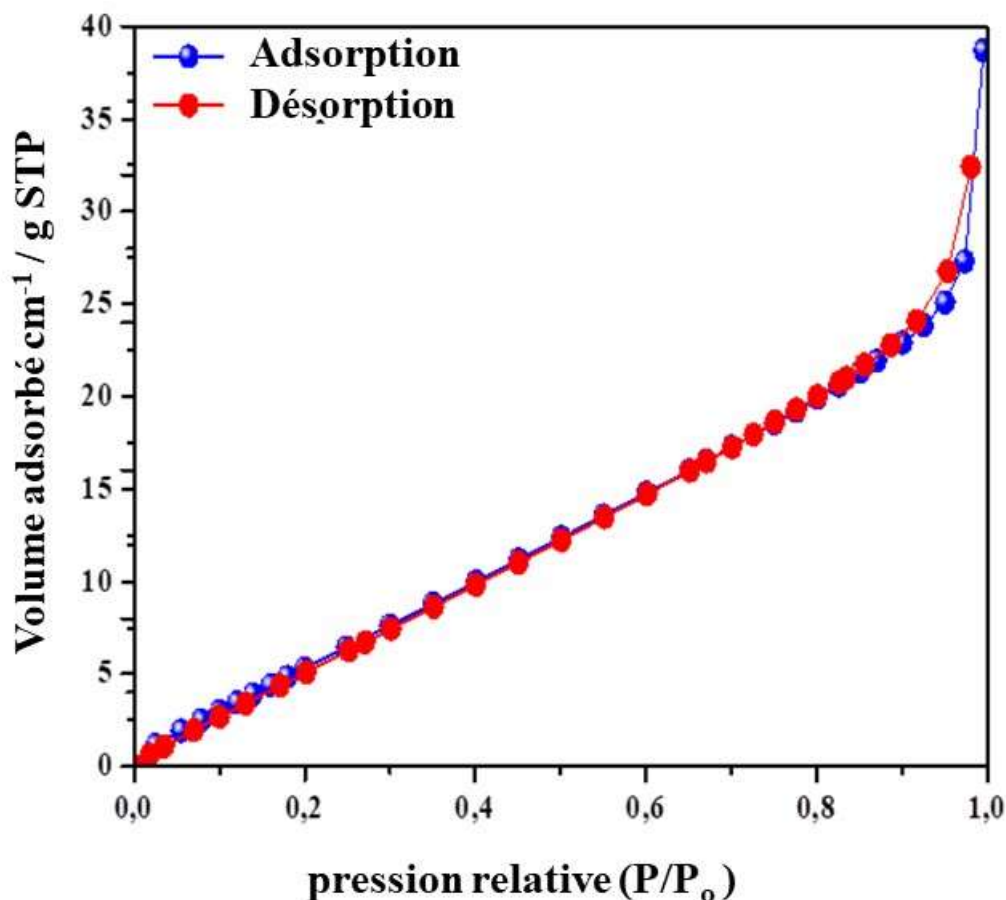
**Figure VII. 3** Spectre FTIR de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Dans la courbe on a observé plusieurs pics et chaque pic a sa propre identification. Alors, le pic à  $1619 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux modes de vibration des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées [160]. Ensuite, La vibration d'étirement de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  est une caractéristique de l'hydroxyle (O-H) de l'eau adsorbée lorsque le spinelle a été manipulé à l'air [161]. A la fin, le pic à  $548 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison Mg-O tandis que celui à  $654 \text{ cm}^{-1}$  est dû à la liaison Co-O [162]. Comme notre adsorbant ce n'est pas une biomasse ou un adsorbant naturel, donc nous n'avons pas beaucoup d'identification des pics, notre adsorbant c'est un spinelle, alors on a trois compositions.

#### VII. 1. 4. Analyse BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ( $\text{N}_2$ ) ont été utilisées pour déterminer la surface spécifique de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ . Comme indiqué sur la **Figure VII. 4**.

L'isotherme appartient au Type IV, avec un remplissage mésoporeux et une condensation capillaire dans les pores, accompagnée d'une hystérésis de type  $\text{H}_3$ , l'hystérésis étant fortement dépendante des conditions expérimentales. Un tel résultat révèle une structure mésoporeuse de notre spinelle, la surface spécifique BET a été trouvée à  $S_{\text{BET}} = 23,26 \text{ m}^2/\text{g}$ , une valeur relativement faible en raison de la température de synthèse ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [163].



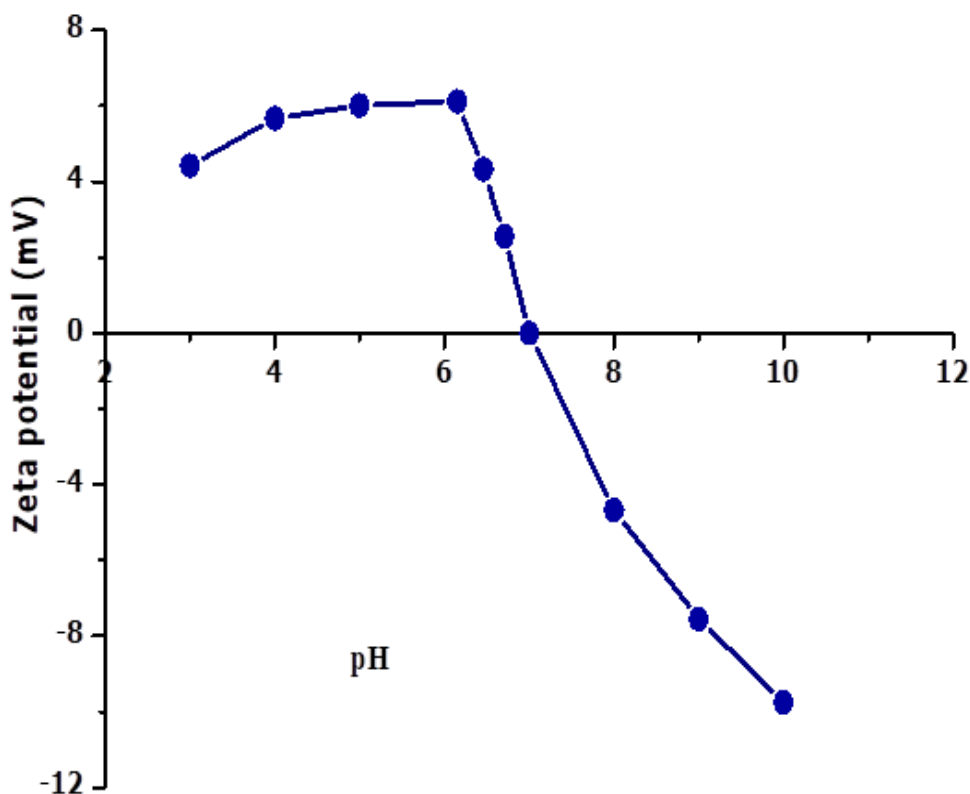
**Figure VII. 4** : Analyse d'adsorption-désorption  $\text{N}_2$  de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .

### VII. 1. 5. Potentiel Zeta

Le potentiel zêta de la suspension de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, illustré à la **Figure VII. 5**.

Le Zeta est progressivement réduit avec l'augmentation du pH des suspensions et atteint le point isoélectrique à pH ~ 7,1. Cela indique qu'à un pH inférieur, l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se produit par des interactions électrostatiques.

Donc, ce qui suit, l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> en fonction des paramètres physiques est étudiée en détail.



**Figure VII. 5** Potentiel Zeta de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

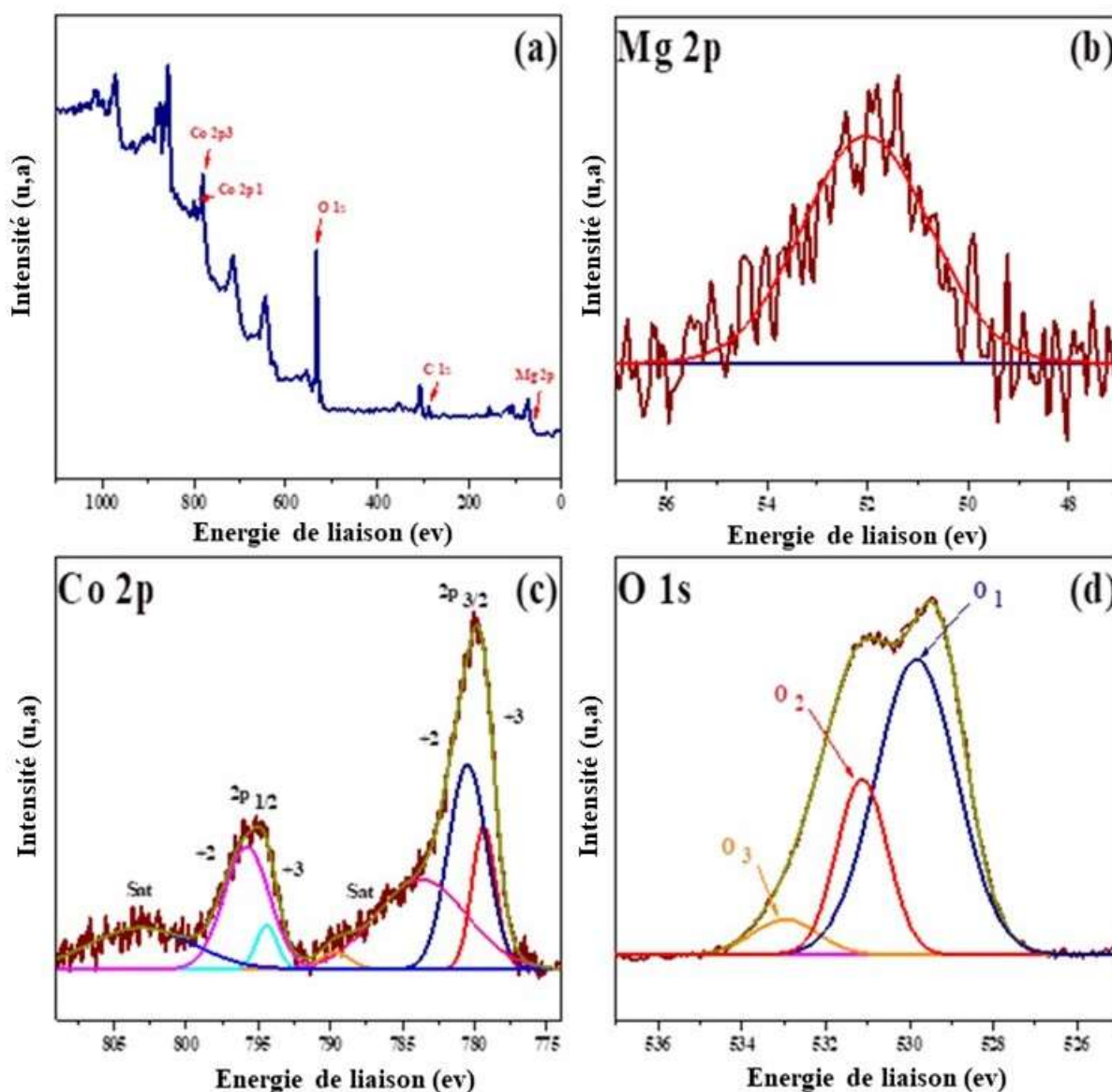
### VII. 1. 6. Analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'état d'oxydation et les compositions élémentaires de spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été traités par l'analyse spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) comme vous le voyez sur la **Figure VII. 6**. Le spectre XPS du MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> complet est représenté dans la (**Figure VII. 6. a**), a prouvé la présence de Magnésium (Mg), Cobalt (Co), Oxygène (O) et des éléments carbone (C), sans autres pics d'impuretés, le pic de C 1s à 289,2 eV a été utilisé comme référence pour calibrer toutes les énergies de liaison.

Sur la **Figure VII. 6. b**, on voit le pic qui est situé à 52,04 eV correspond aux spectres Mg 2p, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [164].

L'ajustement gaussien montre que le Co 2p présente plusieurs pics asymétriques et des éléments superposés à partir des pics  $2p_{3/2}$  (779,82 eV) et  $2p_{1/2}$  (794,98 eV) dus au  $\text{Co}^{2+}$  et au  $\text{Co}^{3+}$  avec les pics satellites associés (marqués "Sat") de tels pics ont prouvé la structure spinelle du cobalt. Les pics à 779,37 eV et 794,45 eV sont associés au  $\text{Co}^{3+}$  et les pics à 780,51 eV et 795,8 eV sont des espèces  $\text{Co}^{2+}$  associées au  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  on a démontré ça à partir de la (Figure VII. 6. c) [165 - 166].

De plus, le (XPS) de O 1s est illustré à la (Figure VII. 6. d). Les O 1 peuvent être ajustés en trois courbes, le pic intense est attribué à l'oxygène du réseau dans la charpente métallique (Mg/Co)-oxygène à 529,83 (O1).



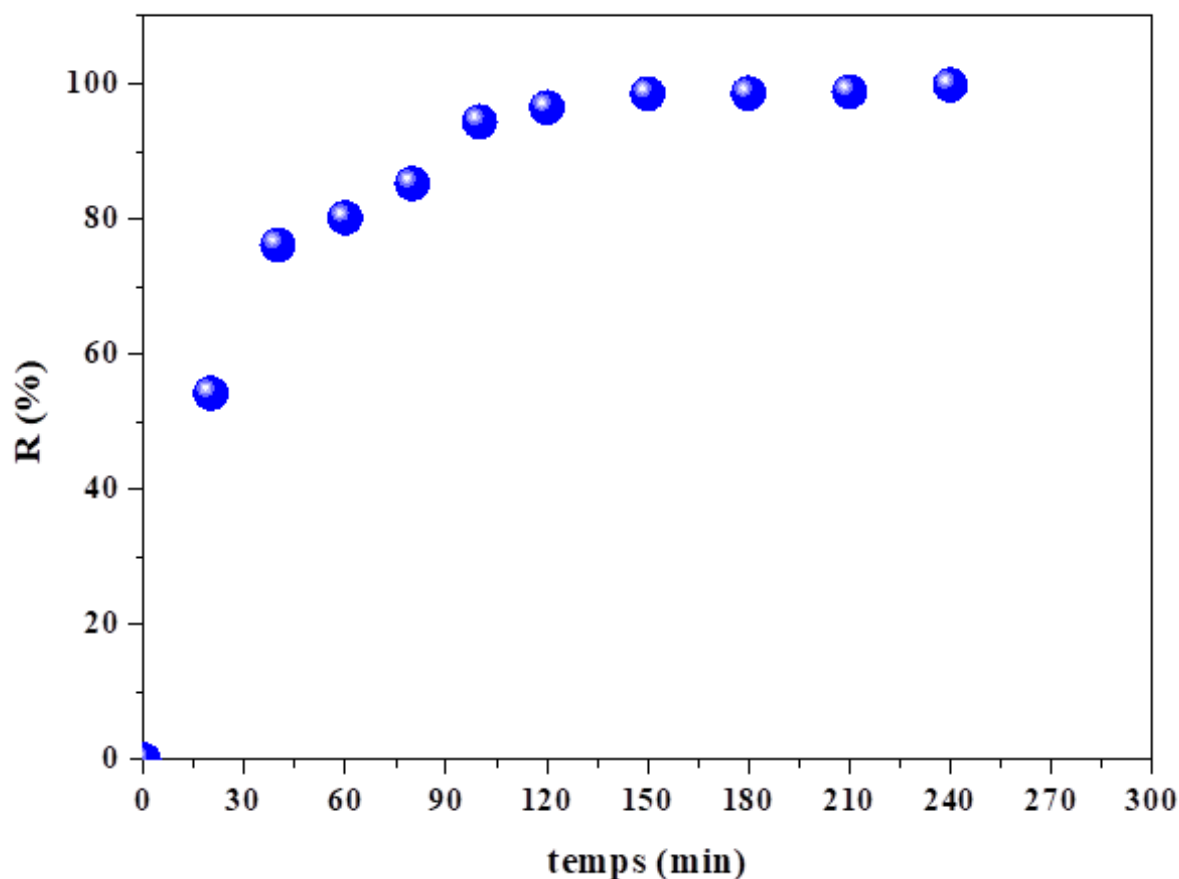
**Figure VII. 6** Spectre XPS du composite  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  (a) spectre relevé, (b) Mg 2p, (c) Co 2p et (d) O 1s.

Les pics à 531,12 ( $\text{O}_2$ ) et 532,9 eV ( $\text{O}_3$ ) sont respectivement attribués à l'oxygène dans OH et à l'oxygène de surface faiblement lié [167 – 168 - 169].

## VII. 2. Étude paramétrique

### VII. 2. 1. Effet du temps de contact

Le rôle de temps de contact sur l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  a été faite sur des conditions normal comme la concentration de  $\text{Ni}^{2+} = 50 \text{ mg/L}$ , la dose du SC =  $0,5 \text{ g/L}$ , pH libre et  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats sont présentés dans **la Figure VII. 7**.



**Figure VII. 7** Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .

L'efficacité d'adsorption augmente rapidement avec le temps de contact jusqu'à atteindre une caractéristique constante de l'équilibre adsorbant/adsorbat.

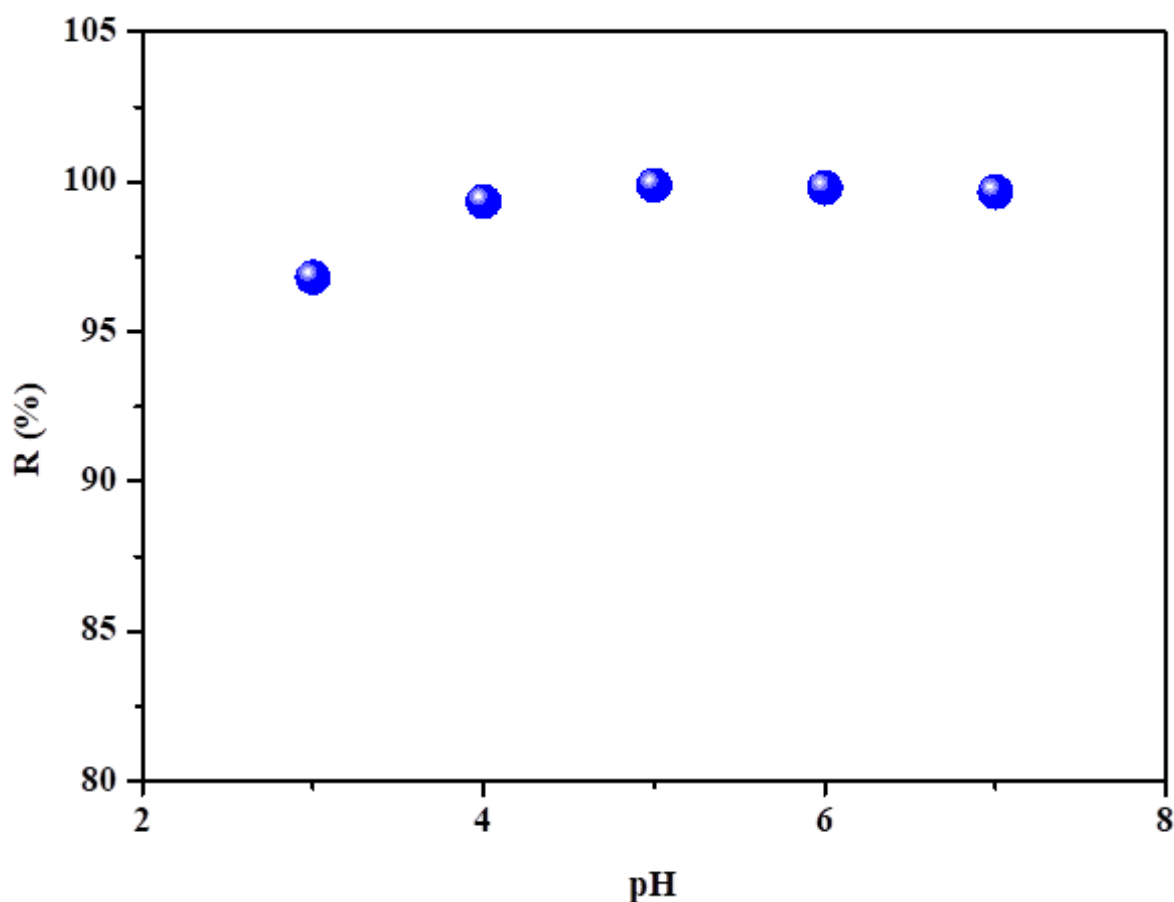
Ainsi, l'équilibre est pratiquement atteint après 150 min. avec une efficacité d'adsorption de 98%.

### VII. 2. 2. Effet du pH

Avec un produit de solubilité  $K_s$  de  $6.10^{-16}$  pour  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , le pH de la solution, ne doit pas dépasser le pH  $\sim 7$  pour éviter la précipitation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  ; ce dernier précipite à pH  $\sim 8,2$ .

L'effet du pH de la solution est un facteur très important dans l'étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât, c'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'optimisation de l'efficacité d'élimination en fonction du pH est obligatoire.

Les résultats montrent que lorsque le pH passe de 3 à 5, le taux d'élimination du Ni<sup>2+</sup> passe de 96,8 à 99,8 %. Ensuite, on observe une légère diminution entre 5 et 7, voir dans la (**Figure VII. 8**).

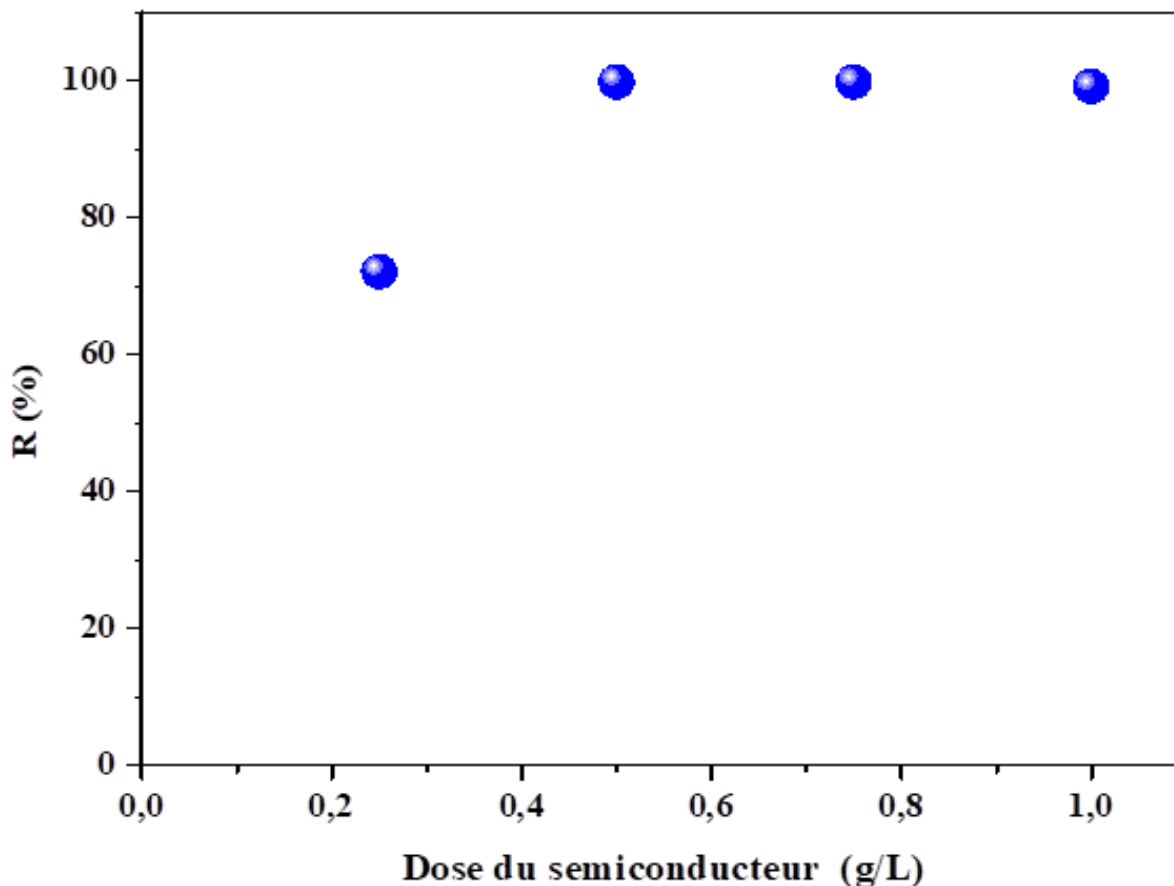


**Figure VII. 8** Effet du pH sur le rendement d'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ([Ni<sup>2+</sup>] = 50 mg/L, dose de semi-conducteur = 0,5 g/L et T = 20 °C).

Aux faibles pH, un faible taux d'élimination est attribué à la concentration élevée en H<sup>+</sup>, qui s'adsorbe de manière compétitive sur les sites actifs de la surface du spinelle et à l'instabilité du Ni en milieu acide en raison de son potentiel redox négatif (- 0,5 V<sub>SHE</sub>). On note que le pH optimal (~ 6) permet d'obtenir une réduction quasi totale de 99,9 %.

### VII. 2. 3. Effet de la dose de semi-conducteur

Comme attendu, il a été observé que la quantité adsorbée est proportionnelle à la dose de spinelle comme vous pouvez voir dans la (**Figure VII. 9**).



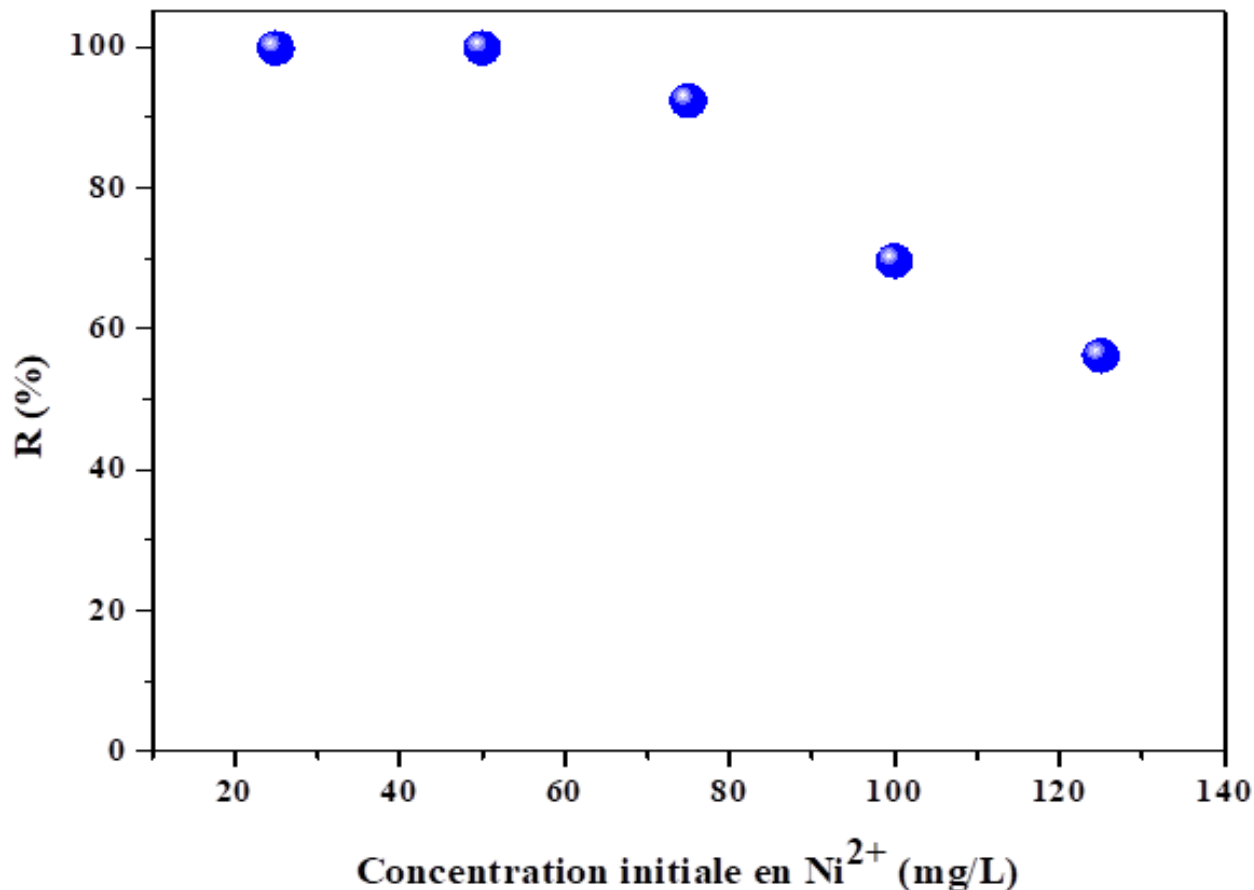
**Figure VII. 9** Effet de la dose de SC sur le rendement d'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur MgCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ([Ni<sup>2+</sup>] = 50 mg/L, pH ~ 6 et T = 20 °C).

En effet, pour une dose importante d'adsorbant, l'efficacité d'élimination du Ni<sup>2+</sup> augmente au maximum, du fait de l'augmentation de la surface de contact et donc du nombre de sites actifs qui permet la fixation d'un grand nombre d'ions du Ni<sup>2+</sup>. Il y a une prise de métal rapide avec une saturation atteinte après seulement 25 min, indiquant la formation d'une monocouche avec un fort rendement de 99,9 %. On note que la dose de semi-conducteur optimal est 0,5 g/L.

### VII. 2. 4. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat

L'équilibre d'adsorption dépend en premier lieu de la concentration initiale C<sub>0</sub> des substances adsorbables. Pour cela nous avons étudié l'influence de ce paramètre, où nous avons préparé des solutions de différentes concentrations à partir de la solution mère 1 g L<sup>-1</sup>.

La **Figure VII. 10** montre que lorsque la concentration initiale ( $C_0$ ) de  $\text{Ni}^{2+}$  est réduite, l'efficacité d'élimination augmente jusqu'à atteindre une efficacité de 99,8 %. En effet, la quantité de  $[\text{Ni}^{2+}] = 25 \text{ mg/L}$  augmente avec la dose de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ , générant ainsi une congestion à la surface de l'adsorbant.



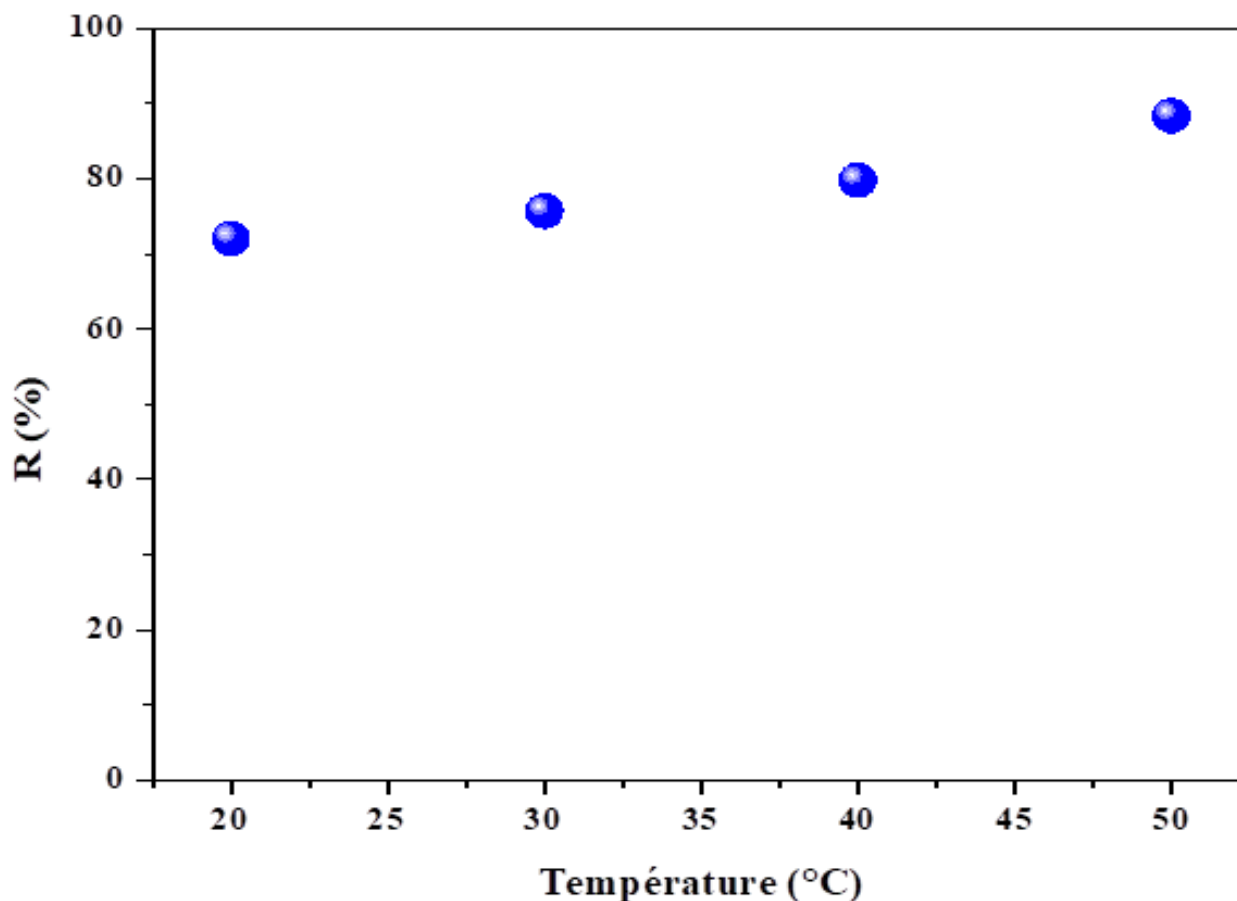
**Figure VII. 10** Effet de la concentration sur le rendement d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  (dose de semi-conducteur = 0,5 g/L, pH ~ 6 et T = 20 °C).

### VII. 2. 5. Effet de la température

L'effet thermique de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ , illustré à la **Figure VII. 11** qui traduit l'influence de la température sur le taux d'élimination, qui montre une absorption accrue dans la plage (70 à 90 %) dans la plage de température (20 – 30 – 40 - 50 °C) avec un pas de 10 °C, les paramètres optimisés précédemment sont fixés.

Une telle augmentation pourrait être due à la vitesse de diffusion de  $\text{Ni}^{2+}$  dans les pores de  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  qui est accélérée à haute température, indiquant un processus endothermique (voir l'étude thermodynamique ci-dessous).

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la vitesse de diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant due à la diminution de la viscosité, ce qui favorise la mobilité des ions vers la surface d'adsorbant.



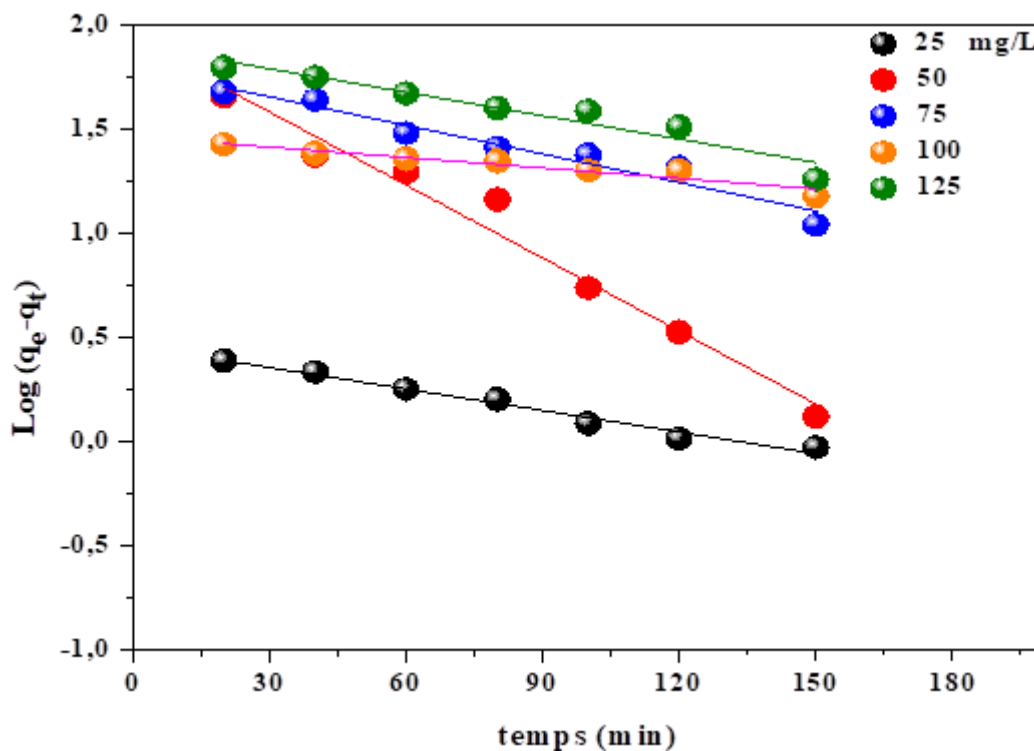
**Figure VII. 11** Effet de la température sur le rendement d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$  ( $[\text{Ni}^{2+}] = 25 \text{ mg/L}$ , dose de semi-conducteur =  $0,5 \text{ g/L}$  et  $\text{pH} \sim 6$ ).

### VII 3. Études de la cinétique d'adsorption

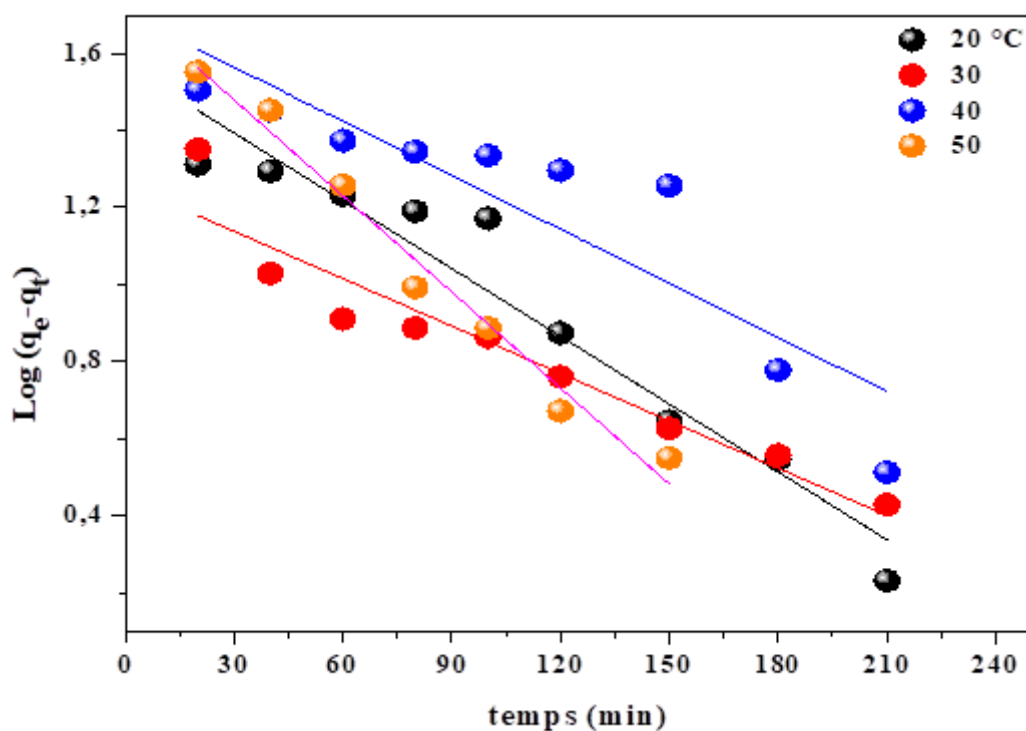
Pour évaluer la cinétique d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$ , deux modèles sont considérés, à savoir le pseudo modèle cinétique du premier et du second ordre.

#### VII. 3. 1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren)

Les tracés  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction du temps ( $t$ ) à différentes concentrations ( $C_0$ ) et températures présente sur la (**Figure VII. 12** et **Figure VII. 13**), qui donnent les constantes  $K_1$  et  $q_e$  calculées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée d'origine et a partir des équations (**voir l'annexe I**).



**Figure VII. 12** Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$  à différentes concentrations initiales [ $C_0 = 50$  mg/L, pH = 6 et la dose (SC) = 0,5 g/L].



**Figure VII. 13** Cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$  à différentes Températures [ $C_0 = 50$  mg/L, pH = 6 et dose (SC) = 0,5 g/L].

### VII. 3. 2. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre

De même, le tracé  $t/q_t$  en fonction du temps ( $t$ ) à différentes concentrations ( $C_0$ ) et températures (Figure VII. 14 et Figure VII. 15) fournit les constantes  $q_e$  et  $K_2$  et a partir des équations (voir l'annexe I).

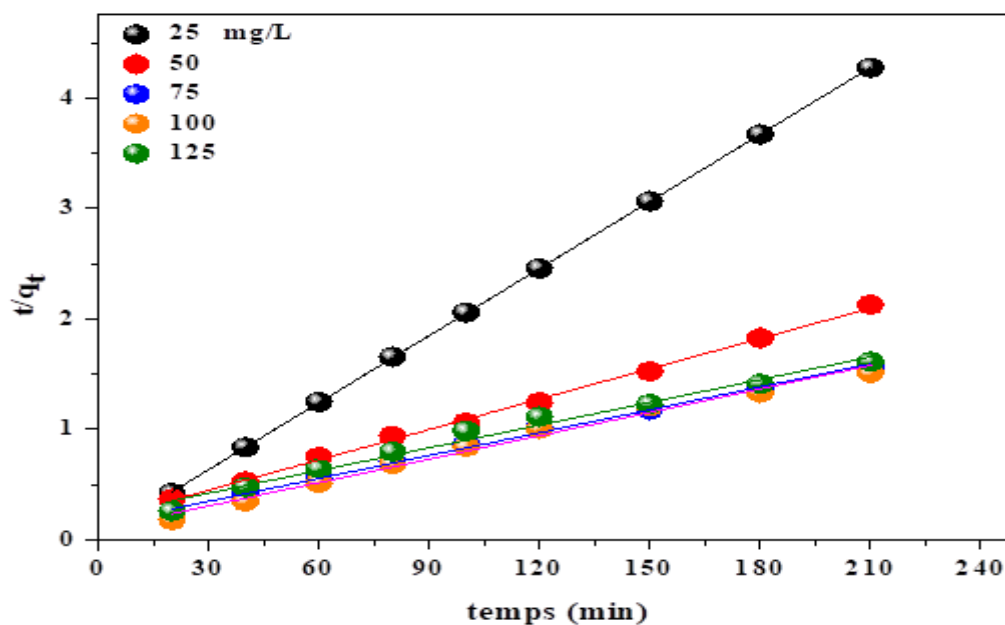


Figure VII. 14 cinétique de pseudo deuxième ordre de l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$  à différentes concentrations initiales [ $C_0 = 50$  mg/L, pH = 6 et dose (SC) = 0,5 g/L].

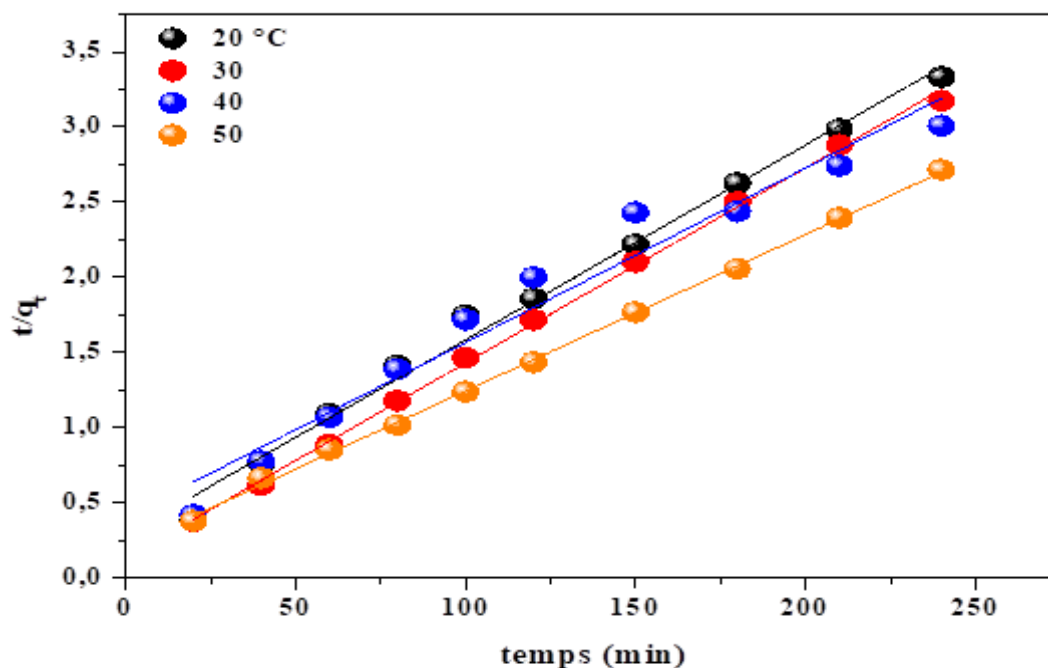


Figure VII. 15 cinétique de pseudo deuxième ordre de l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur le  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$  à différentes températures [ $C_0 = 50$  mg/L, pH = 6 et doses (SC) = 0,5 g/L].

Les résultats sont présentés dans le **Tableau VII. 1** pour les différents modèles.

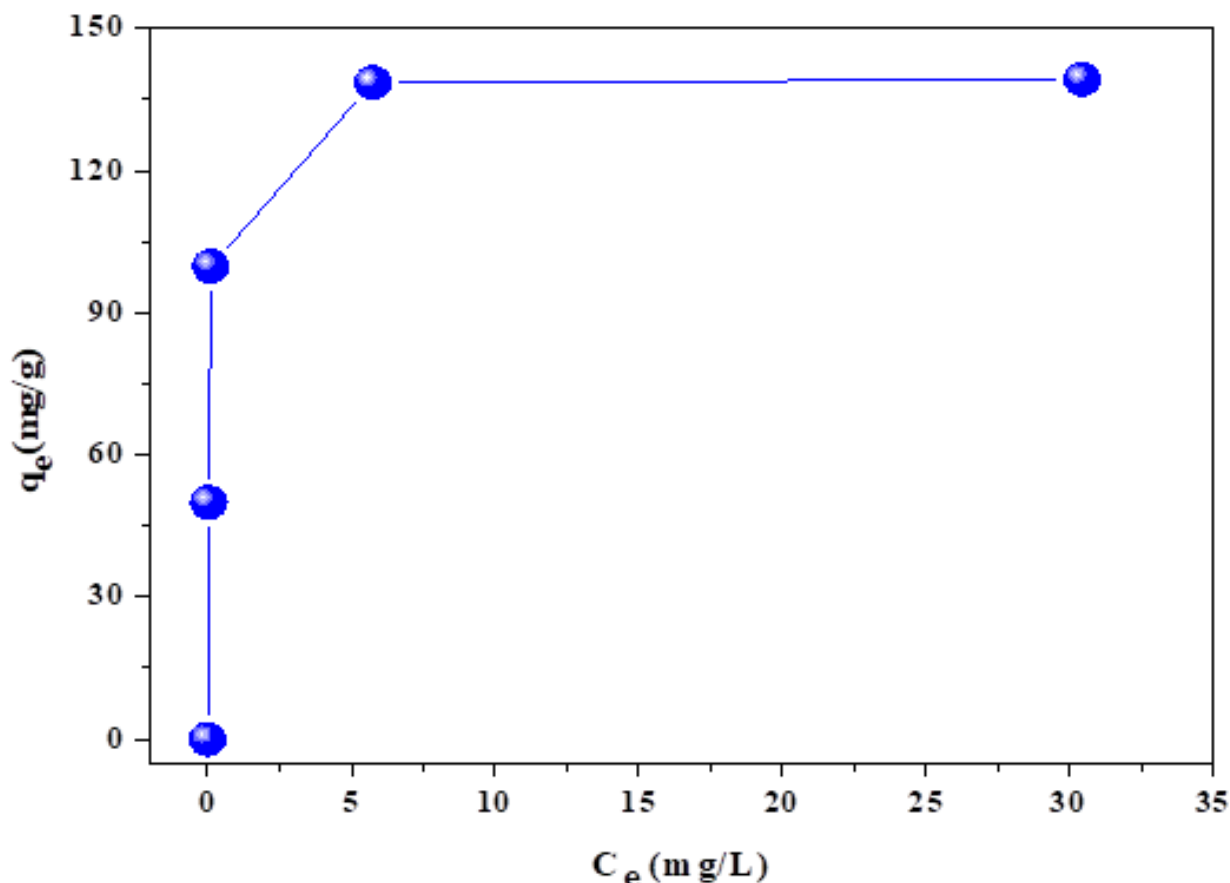
**Tableau VII. 1** : Paramètres cinétiques des pseudo-modèles de premier et second ordre calculés pour l'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

C <sub>o</sub> (mg/ L)	Pseudo première ordre				Pseudo seconde ordre		
	q <sub>e</sub> (exp) (mg/ g)	q <sub>e</sub> (cal) (mg/ g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (cal) (mg/ g)	k <sub>2</sub> (g/ mg min)	R <sup>2</sup>
25	49,91	2,60	0,00794	0,9743	49,43	0,01449	0,9998
50	99,80	60,88	0,02694	0,9688	109,28	0,00479	0,9979
75	138,51	72,46	0,00458	0,9379	144,72	0,00034	0,9934
100	139,16	86,77	0,00105	0,9061	141,14	0,000536	0,9869
125	140,39	87,76	0,00866	0,9094	145,98	0,000217	0,9808
<b>T (K)</b>							
293	72.027	45.7193	0.0149	0.9306	74.0740	0.000886	0.9888
303	75.592	28.405	0.0126	0.8062	75.7575	0.001849	0.9978
313	79.796	58.4655	0.0117	0.8537	81.3008	0.000520	0.9623
323	88.386	69.5504	0.0223	0.9816	92.5926	0.000796	0.9952

D'après les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>), on constate que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour expliquer la cinétique d'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, avec un meilleur ajustement (R<sup>2</sup> = 0,9998) et une capacité maximale à l'équilibre q<sub>e</sub> (cal) de 145,98 mg/ g, très proche de celle expérimentale q<sub>e</sub> (exp) (=140,39 mg/ g). D'autre part, nous observons que la constante de vitesse K<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de C<sub>o</sub> et cela peut s'expliquer par des interactions soluté-soluté.

#### VII. 4. Étude de l'équilibre d'adsorption

D'après la **Figure VII. 16**, on peut voir que l'isotherme est de type H qui est un cas de type L. L'adsorption a lieu sur une seule couche (hypothèse de Langmuir) où les ions adsorbés et la surface solide interagissent fortement.



**Figure VII. 16** Isotherme d'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur le semi-conducteur MgCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [ $C_0 = 50$  mg/L, pH = 6 et dose (SC) = 0,5 g/L].

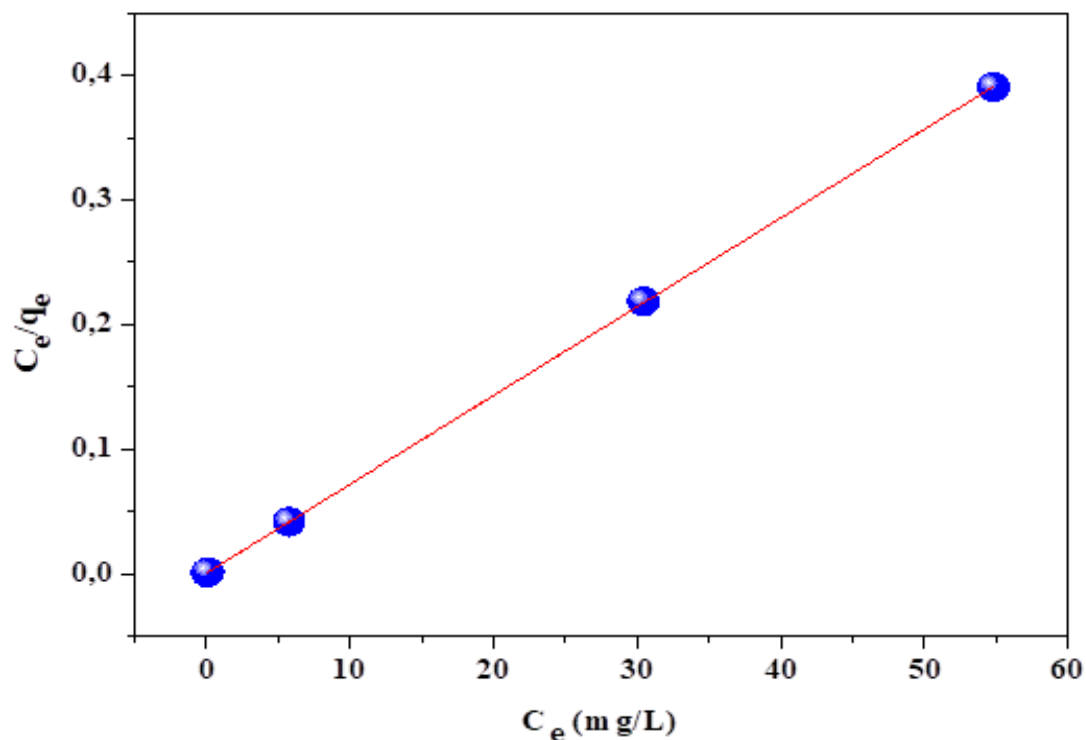
## VII. 5. Application des isothermes d'adsorption

Pour clarifier l'élimination du Ni<sup>2+</sup> par le spinelle, une étude d'adsorption a été entreprise où les isothermes sont utiles pour élucider le mécanisme d'absorption et à partir des équations (voir l'annexe I).

### VII. 5. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir valide l'hypothèse que chaque molécule s'adsorbe sur un seul site actif et que l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> se fait sur une monocouche.

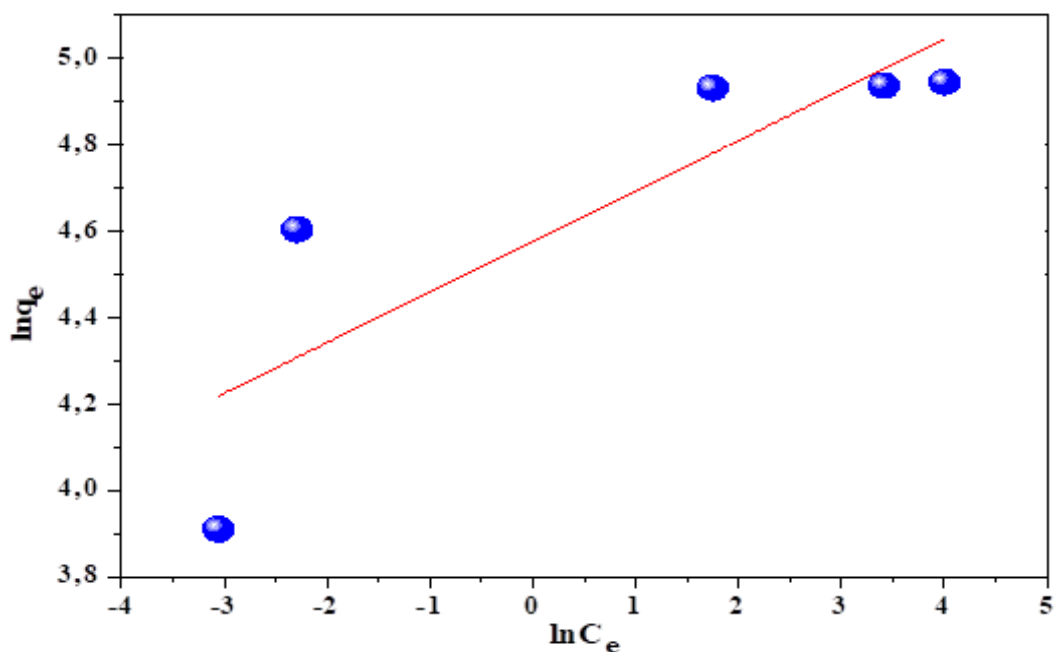
La représentation graphique du modèle linéaire ( $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ ) est présentée sur la **Figure. VII. 17**, avec une pente ( $1/q_m$ ) et une interception à l'origine égale à  $1/b q_m$ .



**Figure VII. 17** Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ .

### VII. 5. 2. Isotherme de Freundlich

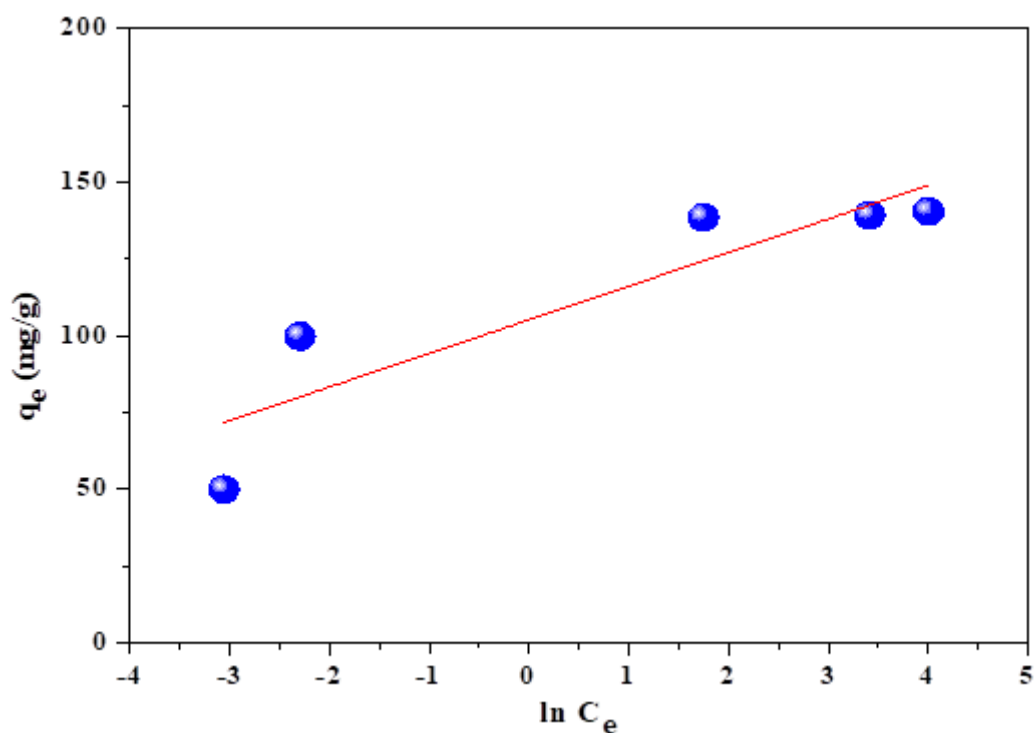
Les données expérimentales du modèle de Freundlich (**Figure VII. 18**) donnent un graphe linéaire :  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  avec une pente égale à  $(1/n)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_f$ .



**Figure VII. 18** Isotherme de Freundlich d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCO}_2\text{O}_4$ .

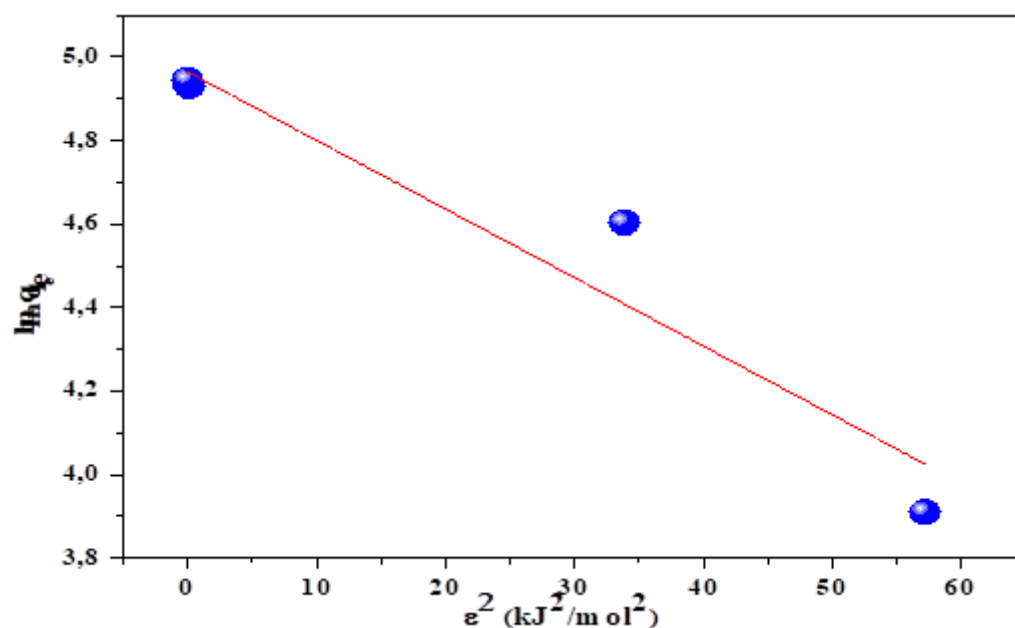
### VII. 5. 3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est illustré par le tracé  $q_e$  versus  $\ln C_e$  (**Figure VII. 19**) qui permet de déterminer respectivement les constantes isothermes  $b_T$  et  $K_T$ .



**Figure VII. 19** : Isotherme de Temkin d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .

### VII. 5. 4. Isotherme de Dubinin- Redushkevich



**Figure VII. 20** : Isotherme de Dubinin- Redushkevich d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .

L'isotherme de Dubinin- Redushkevich, les constantes B et q<sub>s</sub> sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé (ln q<sub>e</sub>) = f (ε<sup>2</sup>) respectivement (**Figure VII. 20**). Les représentations linéaires des données expérimentales nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les constantes pour quatre modèles calculés par régression linéaire dans le (**Tableau VII. 2**) ;

**Tableau VII. 2** : Paramètres des quatre modèles d'isothermes d'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> obtenus après linéarisation.

Model	Paramètre	
Langmuir	Équation	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$
	q <sub>m</sub> (mg/ g)	140,8451
	b (L/ mg)	10,1429
	R <sup>2</sup>	<b>0.9999</b>
Freundlich	Équation	$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e$
	K <sub>F</sub>	97,0960
	N	8,5616
	R <sup>2</sup>	0,6374
Temkin	Équation	$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln } K_T + \frac{RT}{b_T} \text{Ln } C_e$
	b <sub>T</sub> (J/ mol)	23,3622
	K <sub>T</sub> (L/ mg)	3,8976
	R <sup>2</sup>	0,7540
Dubinin-Redushkevich (D-R)	Équation	$\text{Ln } q_e = \text{Ln } q_s - B \varepsilon^2$
	B (mol <sup>2</sup> /KJ <sup>2</sup> )	0,0164
	E (KJ/ mol)	5,5218
	R <sup>2</sup>	0,9103

On peut déduire que :

- Le modèle de Langmuir, qui a un coefficient de corrélation similaire (R<sup>2</sup> = 0,9999) donne une linéarisation parfaite.
- La constante de Freundlich n (= 8) est inférieure à 10, indiquant une adsorption Ni<sup>2+</sup> favorable avec une faible intensité.

- L'isotherme de Temkin montre que la constante  $b_T$  liée à la chaleur d'adsorption, est d'une importance primordiale, caractérisant un processus endothermique.
- Le modèle D-R montre qu'une énergie d'activation ( $E_a = 5,52$  kJ/ mol) a été extraite, inférieure à 8 kJ/ mol, caractérisant une physisorption.

Afin de prédire l'efficacité du modèle de Langmuir, un paramètre d'équilibre sans dimension ( $R_L$ ) est introduit :

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (1)$$

Pour chaque concentration  $C_0$ , la valeur  $R_L$  est inférieure à 1 (**Tableau VII. 3**), ce qui indique une adsorption Ni<sup>2+</sup> favorable [170 – 171].

**Tableau VII. 3 :** Facteur sans dimension  $R_L$  pour l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

$C_0$ de Ni <sup>2+</sup> (mg/ L)	25	50	75	100	125
Facteur dimensionnel ( $R_L$ )	0,0039	0,0019	0,0013	0,0009	0,0007

## VII. 6. Étude thermodynamique de l'adsorption du nickel

L'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été réalisée à différentes températures (298, 303, 308, 313 et 318 K). Les paramètres thermodynamiques, à savoir l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) sont évalués à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln K_C = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (2)$$

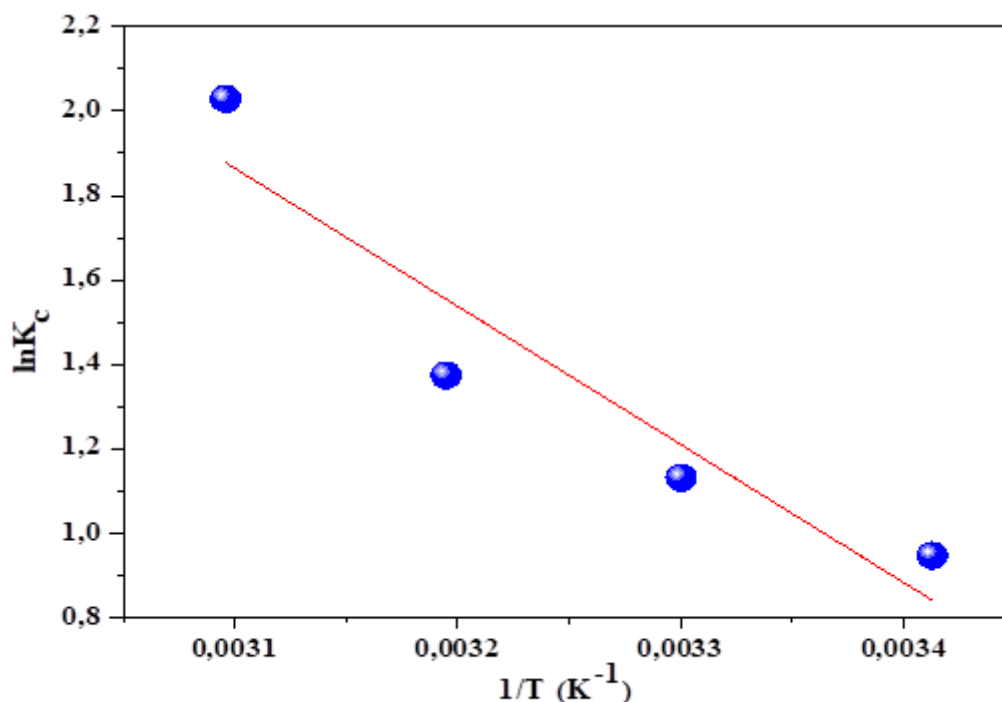
$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Le graphique la droite  $(\ln K_C) = f(1/T)$  (**Figure VII. 21**), permet de calculer l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. Le coefficient  $K_C$  est déduit de la concentration initiale et d'équilibre en Ni<sup>2+</sup>.

- L'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) est positive (**Tableau VII. 4**), indiquant une adsorption endothermique [172].
- L'entropie négative ( $\Delta S^\circ$ ) indique que l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> s'accompagne d'une disposition régulière du milieu, reflétant l'affinité de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour les ions Ni<sup>2+</sup>.

- L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) est négative sur la gamme de température étudiée, indiquant une absorption spontanée de Ni<sup>2+</sup>.



**Figure VII. 21** Évolution de Ln K<sub>c</sub> en fonction de 1/T.

Le **Tableau VII. 4** représente les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

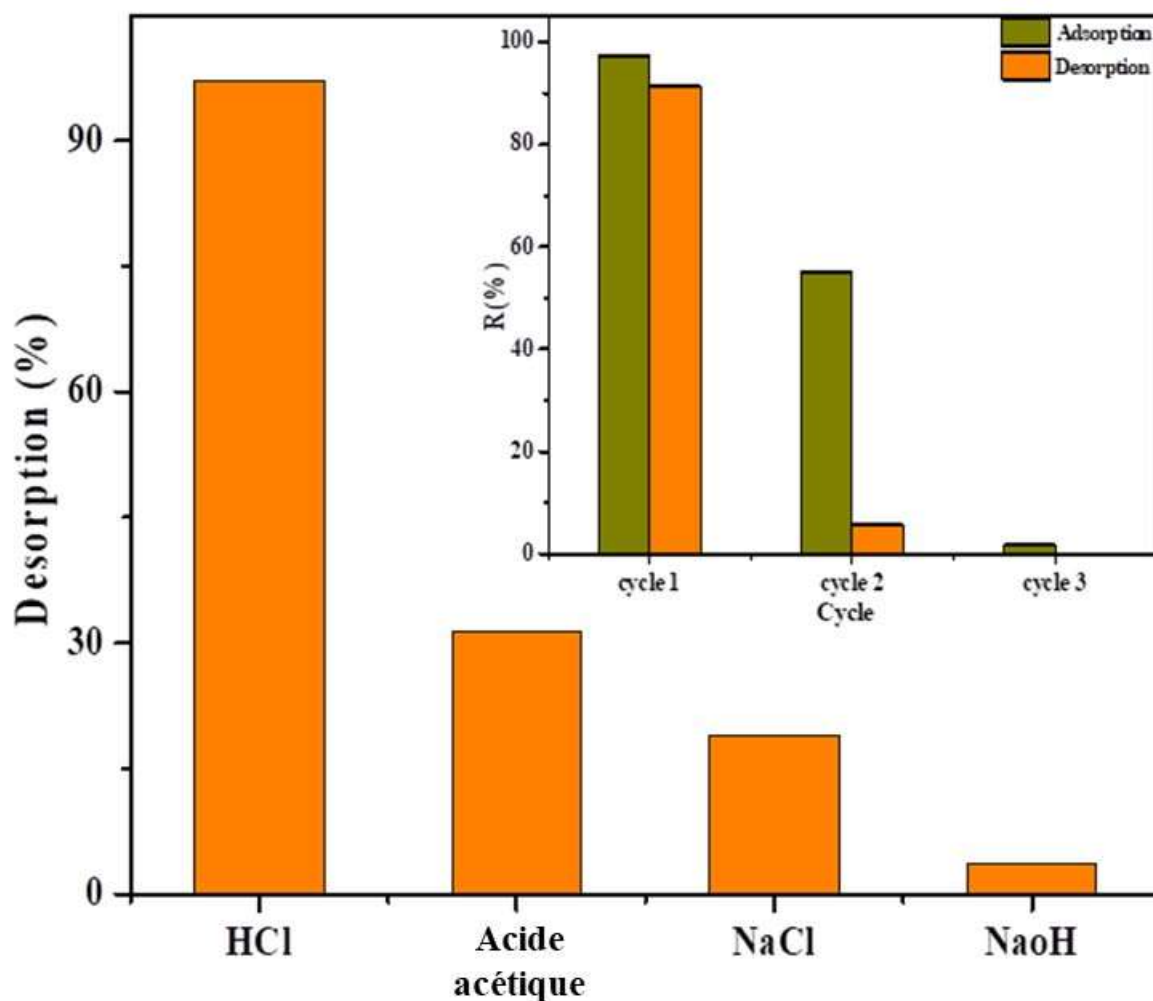
**Tableau VII. 4** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

	$\Delta H^\circ$ (kJ/ mol)	$\Delta S^\circ$ (J/ mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/ mol)			
T (K)			293	303	313	323
	27,236	99,934	-2,045	-3,044	-4,043	-5,042

### VII. 7. Recyclabilité du Ni<sup>2+</sup> sur le spinelle MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

L'étude de recyclabilité de MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est d'une importance primordiale d'un point de vue économique, elle a été réalisée avec HCl (0,1 M) comme éluant et les résultats sont présentés sur la **Figure VII. 22**.

Le cycle "adsorption-désorption" pour Ni<sup>2+</sup> a été répété pendant plusieurs cycles, montrant l'efficacité du MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sur cette base, on peut prédire que le spinelle peut être utilisé comme meilleur adsorbant pour l'élimination d'autres fois les ions dans la solution aqueuse.



**Figure VII. 22** La recyclabilité du  $\text{Ni}^{2+}$  sur le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ .

### Conclusion

La présente étude est basée sur l'adsorption de ions  $\text{Ni}^{2+}$  en solution aqueuse sur le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  synthétisé par voie nitrate. La poudre a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie FTIR, analyse MEB/EDX et surface spécifique (BET). Il cristallise dans une symétrie cubique (**Groupe spatial : Fd-3m**) et l'image MEB montre des grains de forme hexagonale avec une porosité visible.

Les effets de la concentration initiale de  $\text{Ni}^{2+}$ , la dose de catalyseur, la température et l'effet de pH ont été étudiés. L'optimisation a été trouvée pour 0,5 g/ L, 25 mg/ L, pH ~ 6 et 50 °C respectivement avec une efficacité maximale de 99 %. Les données expérimentales ont été analysées par différentes isothermes. Le modèle de Langmuir indique une meilleure représentation avec une capacité d'adsorption élevée de 140 mg/g et un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de 0,99, montrant ainsi que  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  est un adsorbant efficace pour la récupération du  $\text{Ni}^{2+}$ .

Les données cinétiques sont bien ajustées par le modèle du pseudo second ordre. Le potentiel zêta est positif conduit à une capacité d'adsorption élevée. Les paramètres thermodynamiques ont révélé que l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur le spinelle est endothermique ( $\Delta H^\circ = 27,236$  kJ/ mol) et spontanée ( $\Delta G^\circ = -2,045$  kJ/ mol). Le spinelle est régénéré avec une solution HCL diluée sans perte notable de qualité d'adsorption après trois cycles continus (adsorption/désorption).

**Chapitre VIII :**  
**Photo-réduction de**  
**Ni<sup>2+</sup>**

## Introduction

Au cours de la dernière décennie, il y a eu un intérêt croissant pour le développement de photocatalyseurs efficaces avec une sensibilité à la lumière visible. Ici, la photo-activité induite par la lumière visible de CrFeO<sub>3</sub> préparé pour la première fois par voie nitrate a été étudiée.

Dans cette partie, nous avons présenté nos analyses comme : le diffractomètre de rayons X (DRX), le Microscopie électronique à balayage (MEB) avec l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), équipé du mapping, la microscopie électronique à transmission à haute résolution (TEM-HRTEM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), (BET), la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG) et une analyse électrochimie. Tout ça, pour une identification exacte de notre matériau CrFeO<sub>3</sub> et aussi pour notre hétéro-système (25% CrFeO<sub>3</sub>/ 75% TiO<sub>2</sub>).

Par la suite, nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires pour effectuer un bon rendement de photo-réduction des ions du Nickel (Ni<sup>2+</sup>) tels que : le rapport massique, le pH de la solution, la dose du catalyseur, la concentration initiale C<sub>0</sub> des ions de nickel. Après, l'exploitation des résultats obtenus a été effectuée à travers l'étude cinétique. Enfin, nous avons étudié la durée de vie de notre composé par l'étude de réutilisation de catalyseur.

### VIII. 1. Analyse physique-chimique de CrFeO<sub>3</sub> et de l'hétéro-system CrFeO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> (25%/ 75%)

#### 3. VIII. 1. 1. Diffractomètre de rayons X (DRX)

La **figure VIII. 1** ci-dessous montre le diagramme de diffractomètre de rayons X (DRX) de l'ilménite CrFeO<sub>3</sub> préparé par voie nitrate et l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> commercial. Notre hétéro-système CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (25%/75%), est caractéristique d'une monophasé cristallisant dans la structure ilménite pure avec une bonne cristallinité (**figure VIII. 1. a**). L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> cristallisé dans la structure anatase ; les pics étroits indiquent une phase bien cristallisée (**figure VIII. 1. b**). Cependant, le schéma de l'hétéro-système 25 % CrFeO<sub>3</sub>/ 75 % TiO<sub>2</sub> (**figure VIII. 1. c**) montre des pics plus intenses et réguliers confirmant que l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est bien mélangé avec le CrFeO<sub>3</sub> et que notre hétéro-système est pure.

Le léger décalage est dû à la substitution d'une petite quantité de Ti<sup>4+</sup> dans le réseau formant une solution solide Cr (Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>) O<sub>3</sub>. En effet, le rayon de Ti<sup>4+</sup> en site octaédrique (0,60 nm), est plus petit que celui de Fe<sup>3+</sup> en configuration haut spin (0,64 nm). Cela conduit à une contraction du réseau cristallin avec un décalage du pic DRX vers des angles plus élevés et un paramètre plus petit.

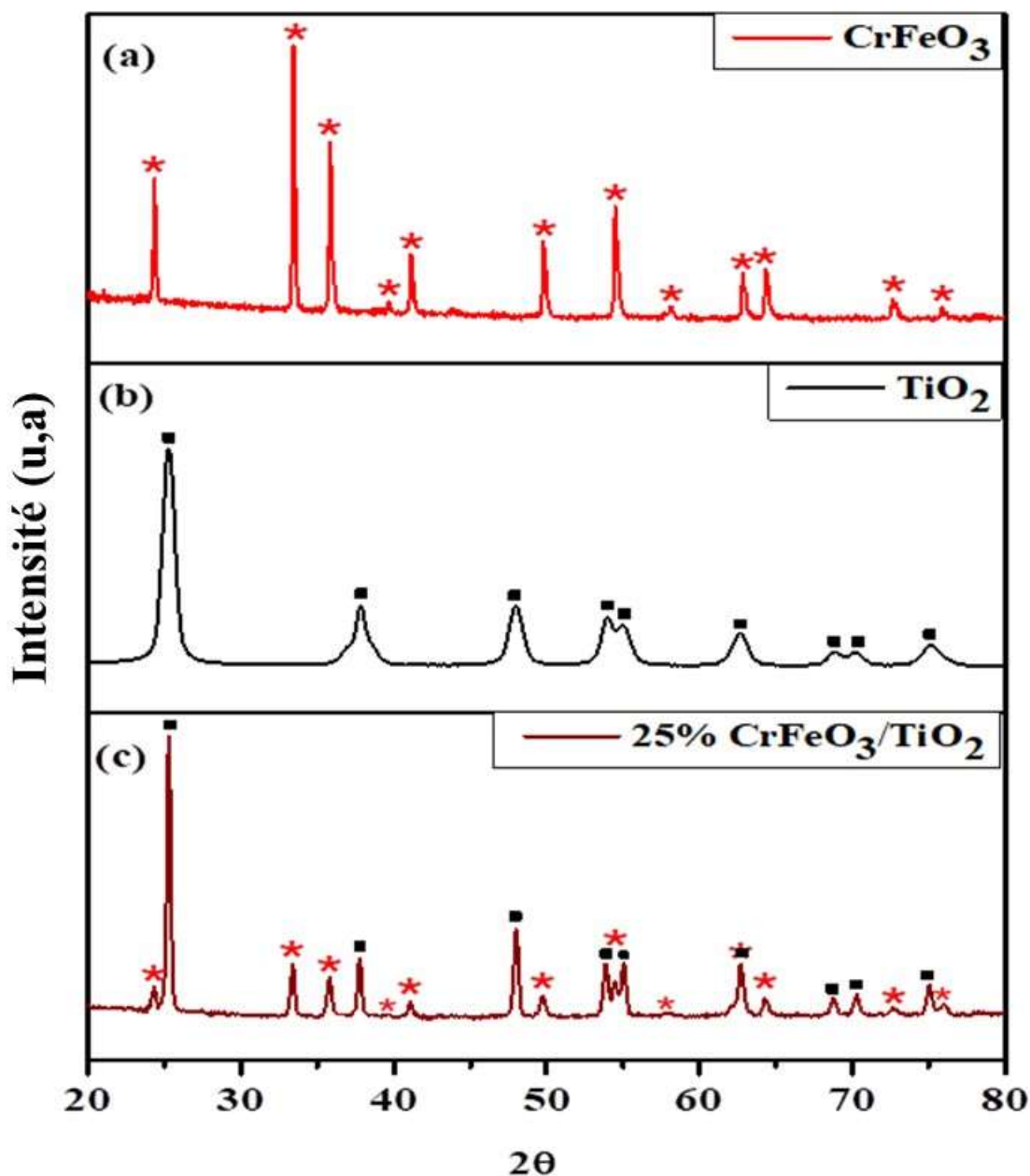
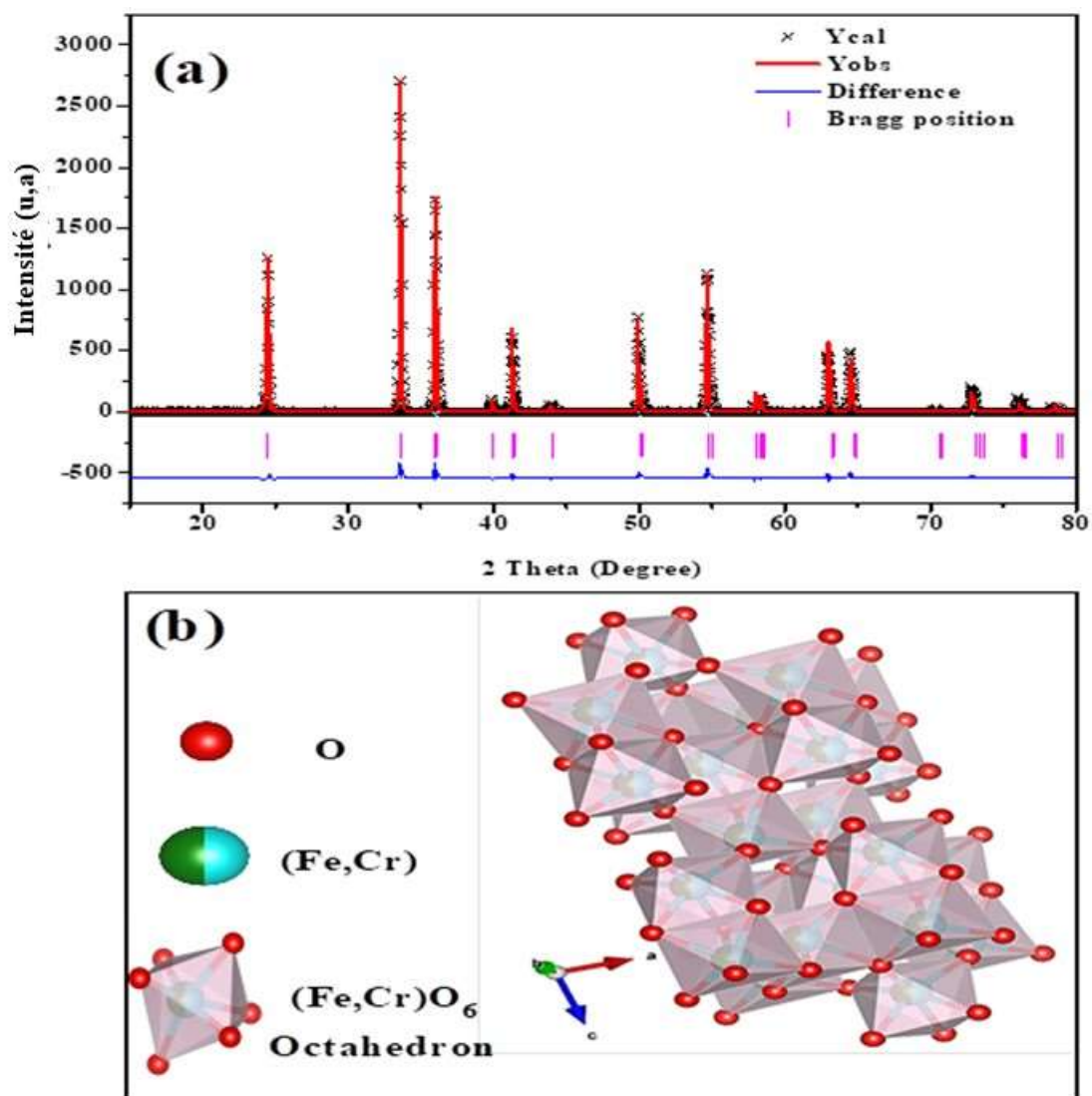


Figure VIII. 1 : Modèles DRX de (a) CrFeO<sub>3</sub> (b) TiO<sub>2</sub> (c) et l'hétéro-système 25% CrFeO<sub>3</sub>/ 75 % TiO<sub>2</sub>.

### VIII. 1. 2. Modèle de raffinement de Rietveld de l'ilménite CrFeO<sub>3</sub>

La figure VIII. 2. a montré l'affinement Rietveld de l'ilménite CrFeO<sub>3</sub> préparé par voie nitrate, qui confirme la phase unique et l'oxyde cristallisé dans une structure cubique (groupe d'espace **Pm3m**) est en accord avec la Fiche JCPDS N° 45-54481-525. Les paramètres structuraux et les facteurs de fiabilité qui sont le facteur R pondéré du profil ( $R_{wp}$ ), le facteur R attendu ( $R_{exp}$ ), le facteur R de Bragg ( $R_b$ ) et la qualité d'ajustement ( $\chi^2$ ) sont résumés dans le **Tableau VIII. 1**.



**Figure VIII. 2** (a) Modèle de raffinement de Rietveld de l'ilménite CrFeO<sub>3</sub> (b) Vue polyédrique de la structure.

Le  $\chi^2$  valeur confirme la formation de phase pure, sans aucune impureté secondaire.

La **figure VIII. 2. b** montre la structure tridimensionnelle (3D) de CrFeO<sub>3</sub> selon les positions atomiques raffinées ; Fe<sup>3+</sup> est entouré de six ions O<sup>2-</sup> formant des octaèdres FeO<sub>6</sub> partageant des coins communs avec des octaèdres CrO<sub>6</sub> ( $R_{wp}= 12,9$ ).

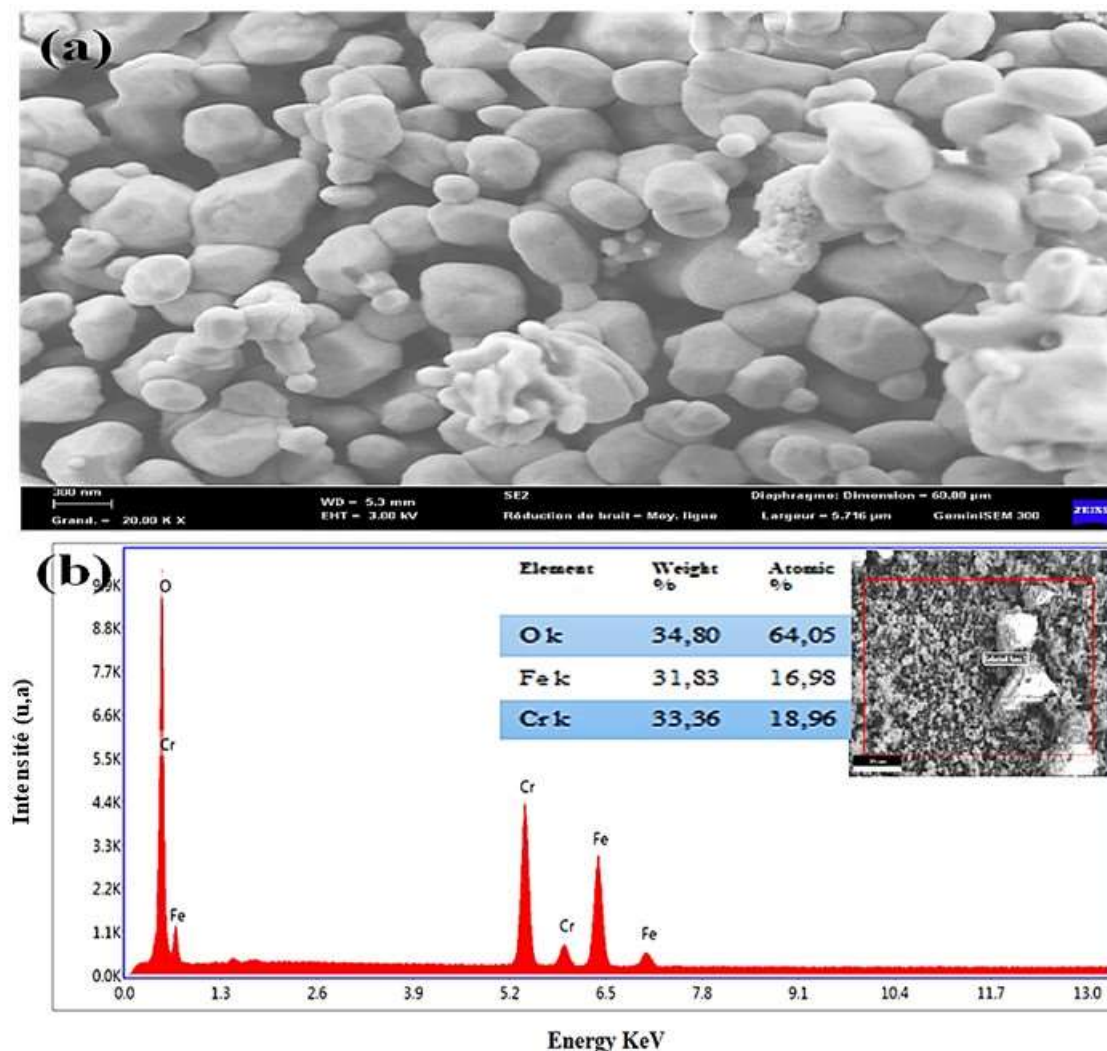
La présence d'unités FeO<sub>6</sub> indique la possibilité d'un transfert d'électrons par mécanisme de saut.

**Tableau VIII. 1** Les paramètres structuraux et les facteurs de fiabilité qui constituent le profil pondéré.

Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (Å)	$\beta$ (Å)	$\gamma$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$
Valeur	5,0152	5,0152	13,637	90	90	120	12,9	16,5	2,18

### VIII. 1. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB) avec l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), équipé par le Mapping

#### 3. VIII. 1. 3. 1. MEB-EDX de $\text{CrFeO}_3$



**Figure VIII. 3** (a) Micrographie MEB, typique du spectre EDX de l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  (b).

La morphologie de  $\text{CrFeO}_3$  a été élucidée par l'analyse Microscopie électronique à balayage (MEB). Comme le montre la **figure VIII. 3. a**, on peut voir que les tailles des grains sont plus ou moins uniformes et séparées les unes des autres avec une certaine porosité. Comme on peut voir aussi que les grains sont bien broyés et calcinés c'est pour cela donne une morphologie sphérique avec des informations précises sur la taille et la répartition des grains.

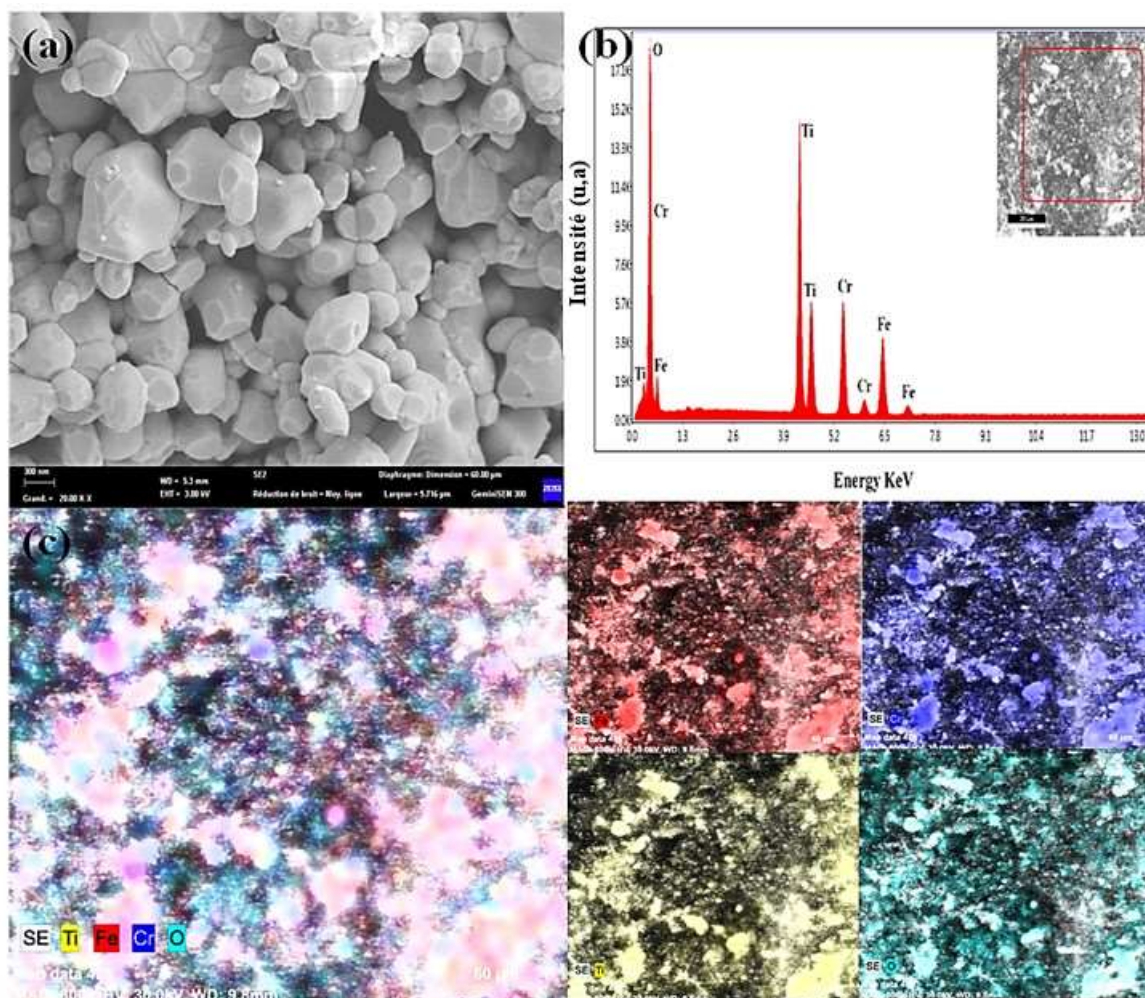
L'analyse Microscopie électronique à balayage (MEB) donne une image claire de l'échantillon pour avoir la distribution des grains et sa morphologie. Cependant pour avoir la composition de ces grains, il faut montrer que la composition chimique de l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  a été déterminée par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

La **figure VIII. 3. b** montre les pics de Cr, Fe et O les trois éléments essentiels dans l'ilménite CrFeO<sub>3</sub>, avec les pourcentages atomiques, proches de la stœchiométrie nominale (**figure VIII. 3. b Insérer**).

### VIII. 1. 3. 2. MEB / EDX et Mapping de CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

L'image de Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'hétéro-système (25 % CrFeO<sub>3</sub>/75 % TiO<sub>2</sub>) se présenter dans la **figure VIII. 4. a**, qui montre que l'ilménite CrFeO<sub>3</sub> est dispersée de manière homogène sur les particules de TiO<sub>2</sub> avec une surface lisse avec des particules régulières.

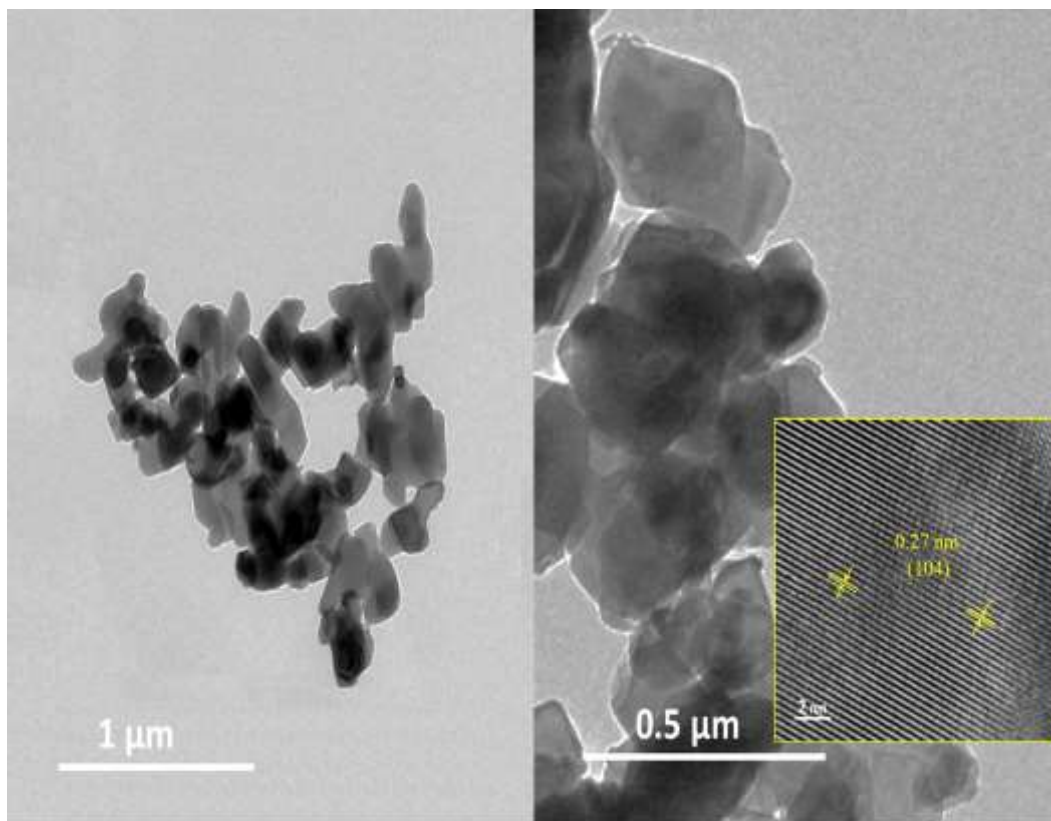
L'analyse EDS avec des images de cartographie (Mapping) de l'hétéro-système a illustré dans la **figure VIII. (4. b et 4. c)** et a montré l'existence des éléments constitutifs (Cr, Ti, Fe, O). Nous avons donc confirmé notre mélange, les compositions de dons et les images de cartographie (Mapping) qui confirment l'homogénéité de notre échantillon. Les résultats sont en bon accord avec les pourcentages atomiques des éléments et indiquent que les éléments sont répartis de manière homogène (**figure VIII. 4. b Encadré**).



**Figure VIII. 4** (a) Microscopie électronique à balayage (MEB) (b) Modèle EDS (c) Images de cartographie élémentaire (Mapping) de 25 % CrFeO<sub>3</sub>/75 % TiO<sub>2</sub>.

### VIII. 1. 4. Analyse par microscopie électronique à transmission à haute résolution TEM-HRTEM pour $\text{CrFeO}_3$

Pour une étude morphologique bien détaillée, l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  a été analysée par la microscopie électronique à transmission (TEM) et microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).

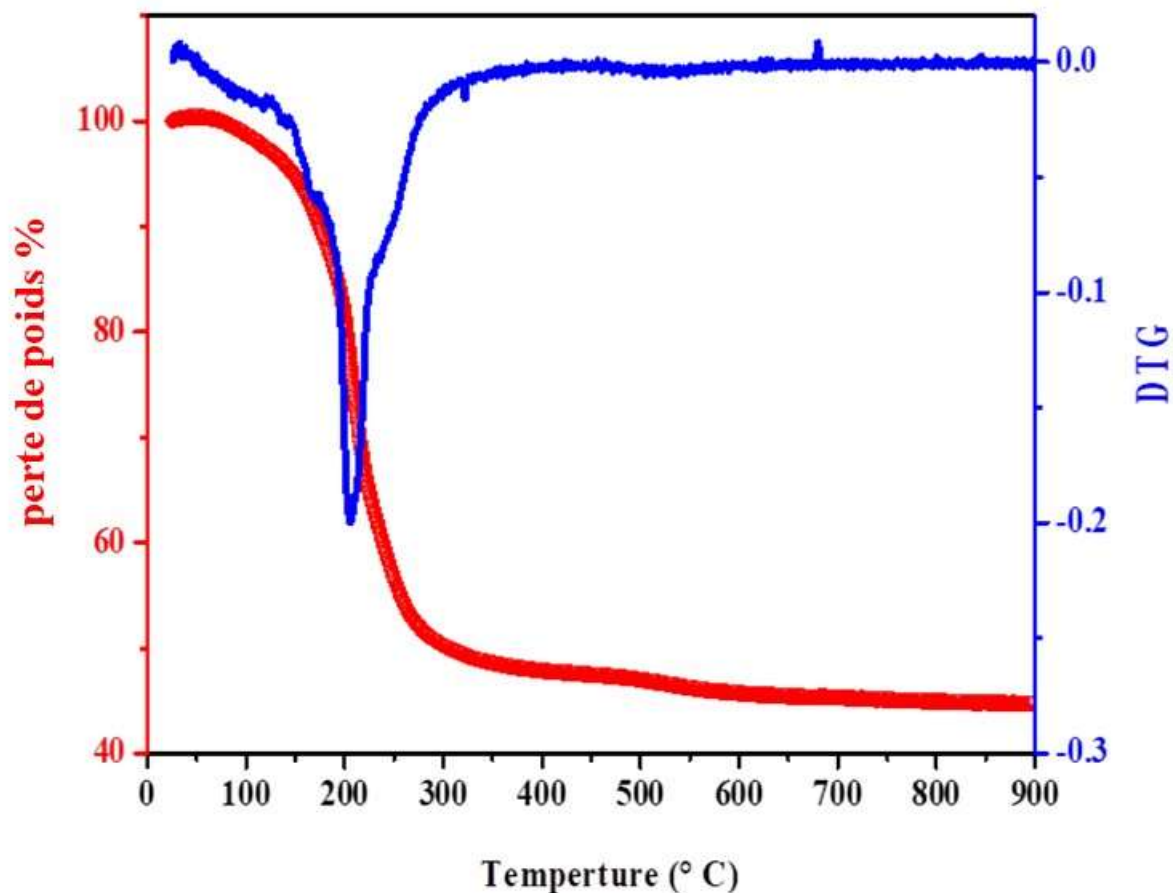


**Figure VIII. 5** Images TEM-HRTEM du nano-composite  $\text{CrFeO}_3$ .

Dans la **figure VIII. 5**, nous avons présenté l'image de TEM où nous observons une agglomération de nanoparticules. L'image de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) de  $\text{CrFeO}_3$  (**figure VIII. 5 Insert**) montre l'existence d'un espacement- $d$  égal à 0,27 nm pour les (104) plans réticulaires confirmant la présence de  $\text{CrFeO}_3$ , et en conformité avec l'analyse DRX.

### VIII. 1. 5. Analyse thermogravimétrique ATG/ DTG

Le profil TG du mélange initial de nitrates est donné sur la **figure VIII. 6** ci-dessous. Cette analyse est une technique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Ainsi en analysant le dérivé de la masse par rapport à la température DTA, il est possible de connaître les différents paliers de dégradation. Et on observe aussi que cette méthode est la plus utilisée pour mesurer la stabilité d'un matériau ou la décomposition d'un agent structurant.



**Figure VIII. 6** Analyse combinée TG - DTA de  $\text{CrFeO}_3$  synthétisé à partir de précurseur de nitrate (voir texte).

On peut remarquer dans la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) que la première perte est due à l'élimination de l'eau physorbée, c'est-à-dire en représentant une perte de poids d'environ 6 % à 120 °C.

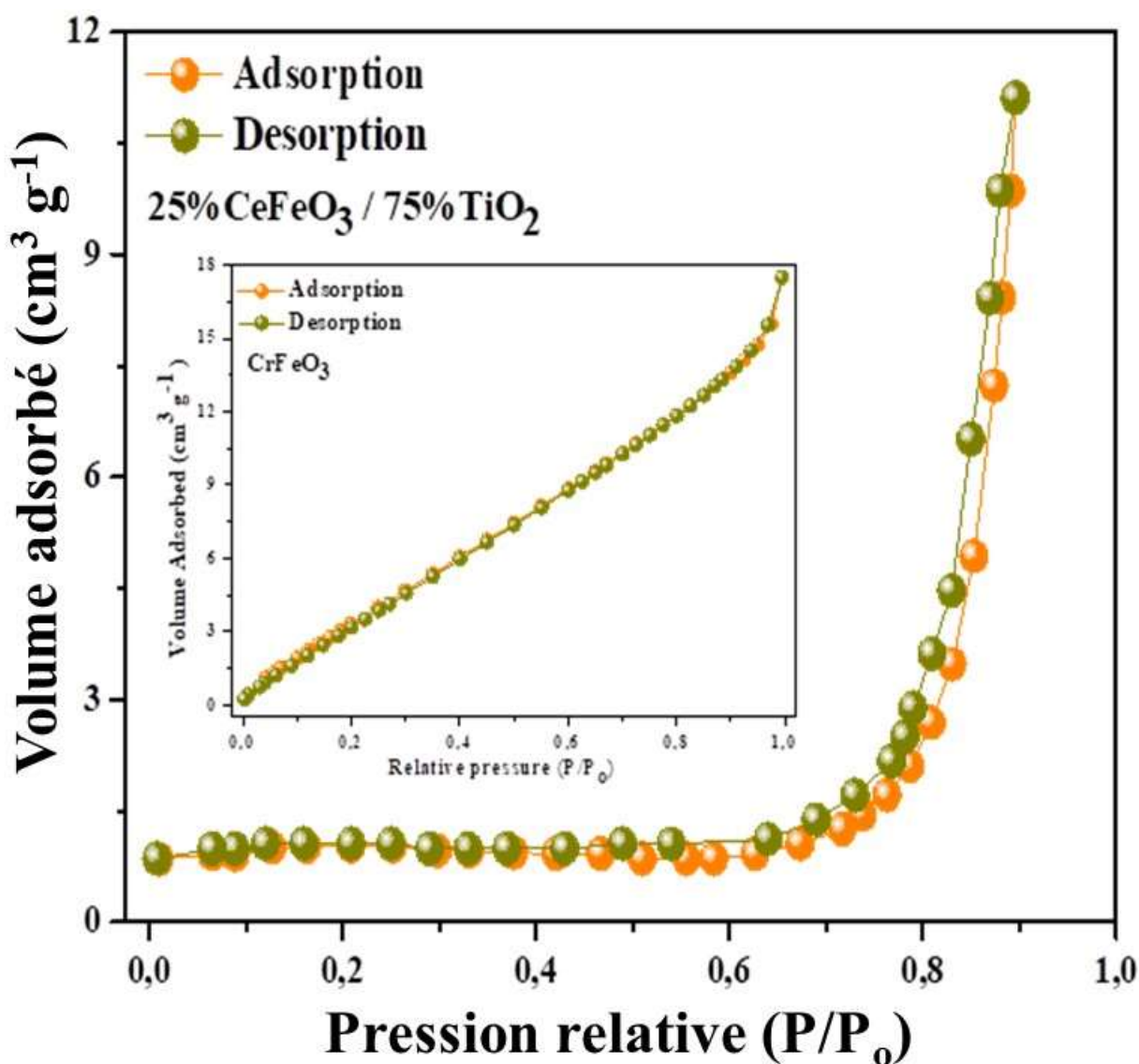
Par la suite on observe une perte importante d'environ (46 %) commençant à 125 °C et se terminant à 380 °C qui est attribuée à la décomposition des nitrates de Cr et de Fe. A la fin, la région de plateau au-dessus de 500 °C indique la formation de la phase ilménite de  $\text{CrFeO}_3$ , on remarque donc une constante de masse jusqu'à 900 °C qui montre une excellente stabilité thermique du réseau cristallin avec une énergie de fabrication élevée.

Un tel comportement thermique est corroboré par le tracé DTA, qui montre deux pics exothermiques à 130 et 160 °C, et un effet endothermique jusqu'à 400 °C.

### VIII. 1. 6. Analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La surface BET ou la surface spécifique c'est une surface réelle totale par unité de masse du solide accessible aux molécules gazeuses. Il s'agit donc de la détermination de l'aire massique et est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. La surface spécifique des pores de  $\text{CrFeO}_3$  et de

l'hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  (25%/ 75%) a été déterminée par l'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  (**figure VIII. 7**).



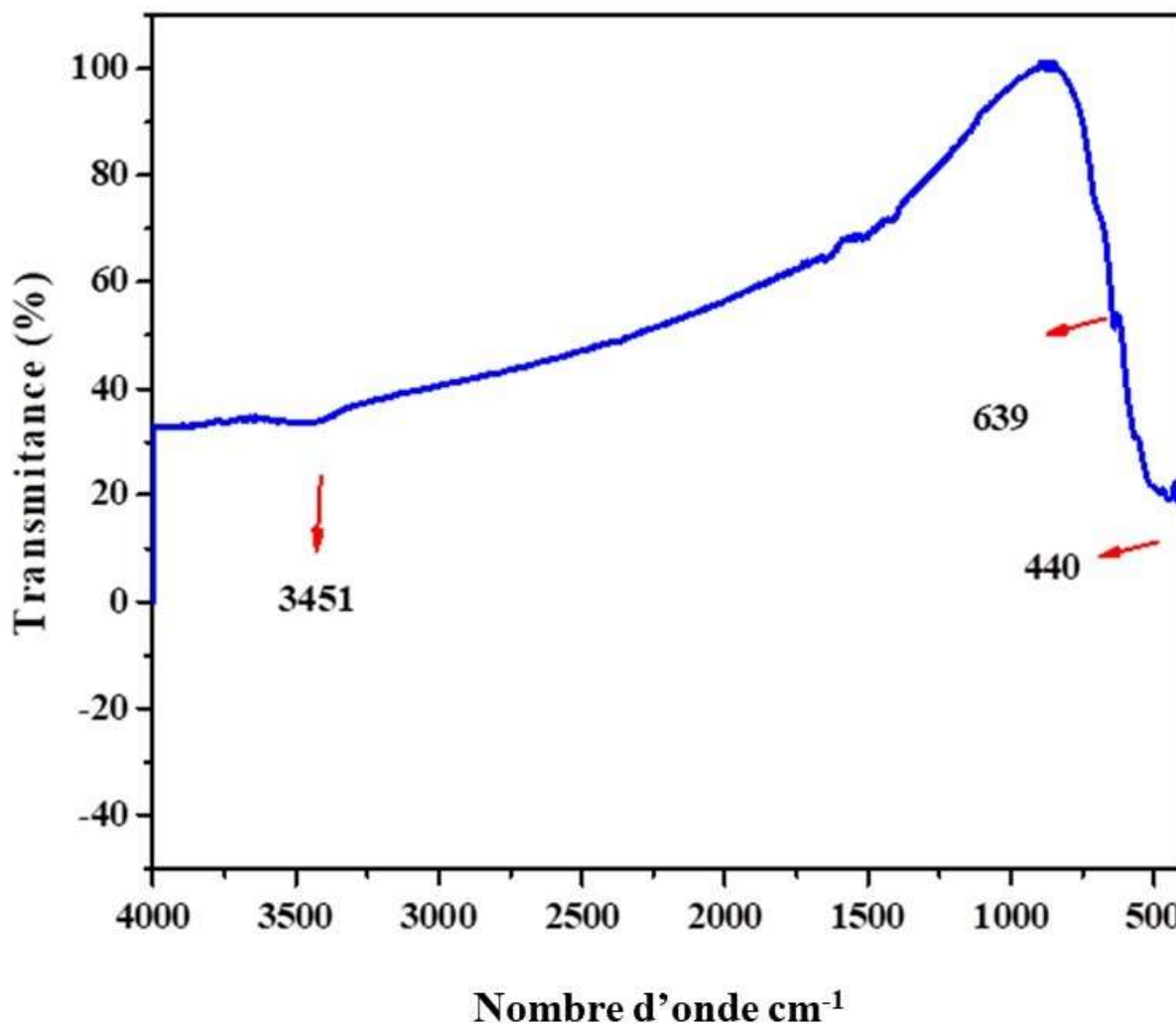
**Figure VIII. 7** Analyse d'adsorption-désorption  $\text{N}_2$  de 25%  $\text{CrFeO}_3/ 75\%$   $\text{TiO}_2$  et de  $\text{CrFeO}_3$  (insert).

L'isotherme appartient au type (IV) selon la classification IUPAC avec l'absence de boucle d'hystérésis et de remplissage des mésopores et de condensation capillaire dans les pores. Les branches de l'isotherme sont presque parallèles, ce qui confirme la mésoporosité de l'ilménite.

Une surface BET de  $21,1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  est calculée et est inférieure à celle de l'hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  ( $32,39 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Une telle différence prédit une meilleure performance du photo-catalytique.

### VIII. 1. 7. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Analyse (FTIR) est une méthode non destructive, leur principe de base repose sur l'absorption et l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. La formation de CrFeO<sub>3</sub> est soutenue par la spectroscopie FTIR dans la région (400 - 4500 cm<sup>-1</sup>) a illustrée à la **figure VIII. 8**.

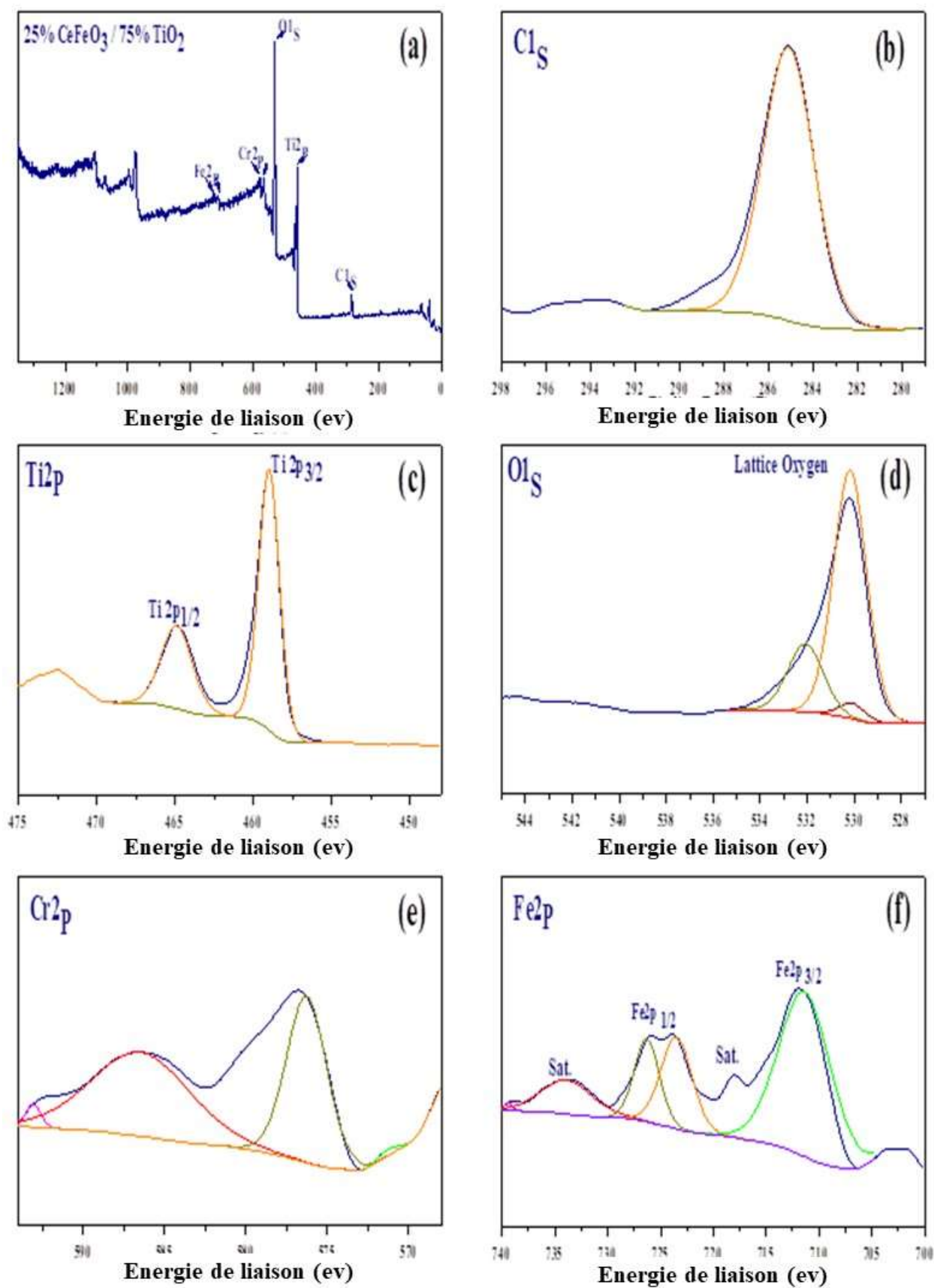


**Figure VIII. 8** Spectre FT-IR de CrFeO<sub>3</sub> préparé par voie nitrate.

La bande d'absorption centrée sur 3451 attribuée à la vibration –OH de l'eau adsorbée lorsque l'échantillon a été manipulé dans l'air. Les pics caractéristiques (639 et 440 cm<sup>-1</sup>) correspondent respectivement à la vibration de Fe-O et Cr- O dans des sites octaédriques.

### VIII. 1. 8. Analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse de spectrométrie de photoélectrons induit par rayons X (XPS) a traité les compositions chimiques de l'hétéro-système CrFeO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> (25%/ 75%) et l'état d'oxydation de ces éléments présentés dans la **figure VIII. 9**.



**Figure VIII. 9** Spectre XPS de 25 %  $\text{CrFeO}_3$ /75 %  $\text{TiO}_2$  (a) spectre d'étude, (b)  $\text{C}1s$ , (c)  $\text{Ti}2p$ , (d)  $\text{O}1s$ , (e)  $\text{Cr}2p$  et (f)  $\text{Fe}2p$ .

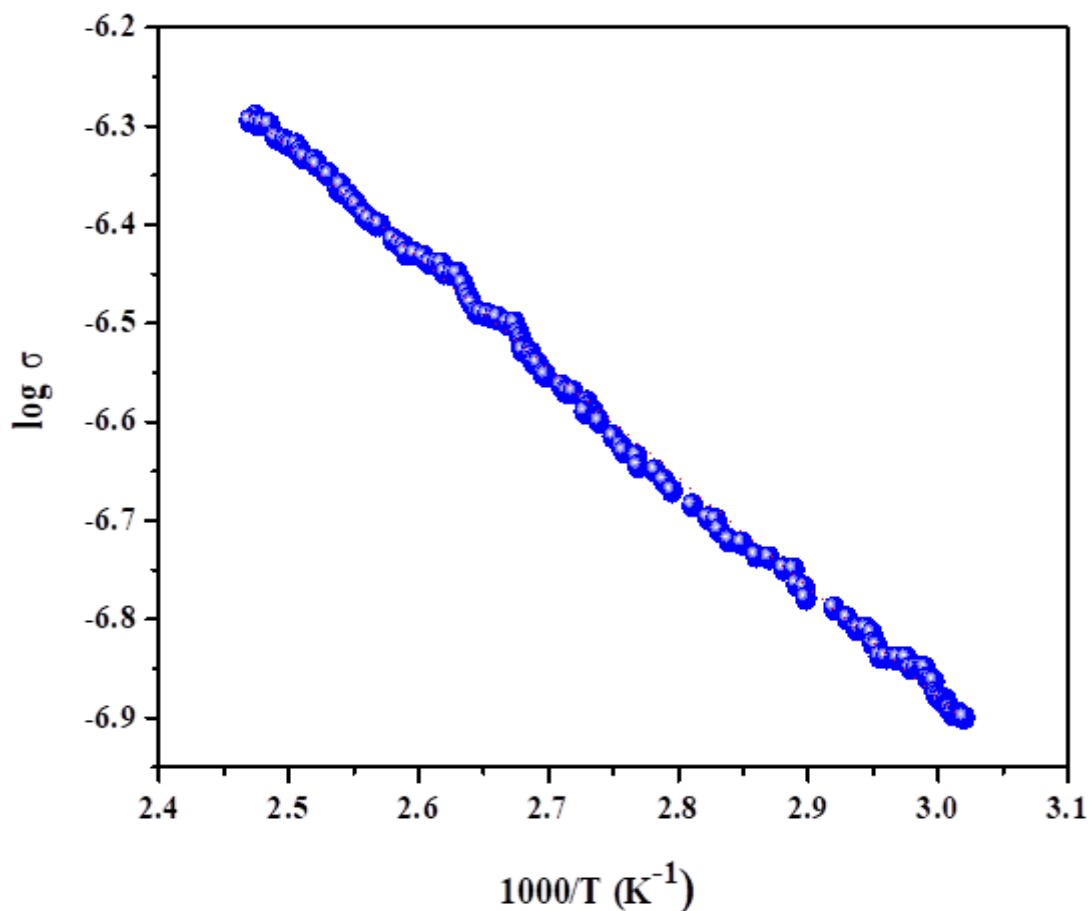
Le spectre global de l'hétéro-système 25 %  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  est représenté dans la (**figure VIII. 9. a**). Cette dernière confirme l'existence de chrome (Cr), fer (Fe), oxygène (O), titane (Ti) et carbone (C).

La **figure VIII. 9. b** montre un seul pic caractéristique de carbone à 285 eV. On observe aussi dans la **figure VIII. 9. c**, le spectre de Ti 2p qui montre deux pics à 458,18 eV qui correspondent à ( $\text{Ti } 2p_{3/2}$ ) et à 463,88 eV qui correspondent à ( $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ) pour l'état d'oxydation (+4).

La **figure VIII. 9. d** qui montre le spectre de l'oxygène qui contient un seul pic à 530 eV de  $\text{TiO}_2$ , sous forme d' $\text{O}_2^-$ . La **figure VIII. 9. e**, illustre deux pics intenses à 578 eV et 588 eV correspondent à ( $\text{Cr } 2p_{1/2}$ ) et ( $\text{Cr } 2p_{3/2}$ ) dus à ( $\text{Cr}^{3+}$ ). À la fin, l'ajustement gaussien a illustré le spectre XPS déconvolué de Fe 2p dans la **figure VIII. 9. f**, qui montre des pics asymétriques à 722, 78 eV et 710, 2 eV correspondant aux états spin-orbite à ( $\text{Fe } 2p_{1/2}$ ) et ( $\text{Fe } 2p_{3/2}$ ) auquel est attribué le (+3). Ce dernier représente l'état d'oxydation de l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ .

On observe aussi deux pics de satellites à 720 eV et 715,12 eV redéfinissent la présence de ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

### VIII. 1. 9. Conductivité électrique



**Figure VIII. 10** Variation thermique de la conductivité électrique de l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$ .

La variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) de CrFeO<sub>3</sub> avec l'inverse de la température suit une loi exponentielle :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{E_a}{kT} \right\} \quad (1)$$

[173], et une telle dépendance thermique est caractéristique d'un semi-conducteur non dégénéré. Une énergie d'activation ( $E_a \sim 0,22$  eV) a été extraite de la pente du tracé  $\frac{d \log \sigma}{dT^{-1}}$  (figure VIII. 10).

La valeur  $E_a$  suggère que l'augmentation de la conductivité provient à la fois de la mobilité des trous ( $\mu_h = 0.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et de la densité des trous ( $N_A$ ).

### VIII. 1. 10. Réflectance (Mesure du gap)

La bande interdite ( $E_g$ ) est d'une utilité primordiale dans la conversion de l'énergie solaire et est évaluée à partir de la réflectance diffuse en utilisant la relation [173] :

$$(\alpha \lambda h\nu)^k = \text{Constant} \times (h\nu - E_g) \quad (2)$$

Où :  $\alpha_\lambda$  : (cm<sup>-1</sup>) est le coefficient d'adsorption optique

$h\nu$  : (eV) l'énergie du photon ;

Le type de transition permise se déduit de l'exposant  $k$  (0.5, indirect) ou ( $= 2$ , direct).

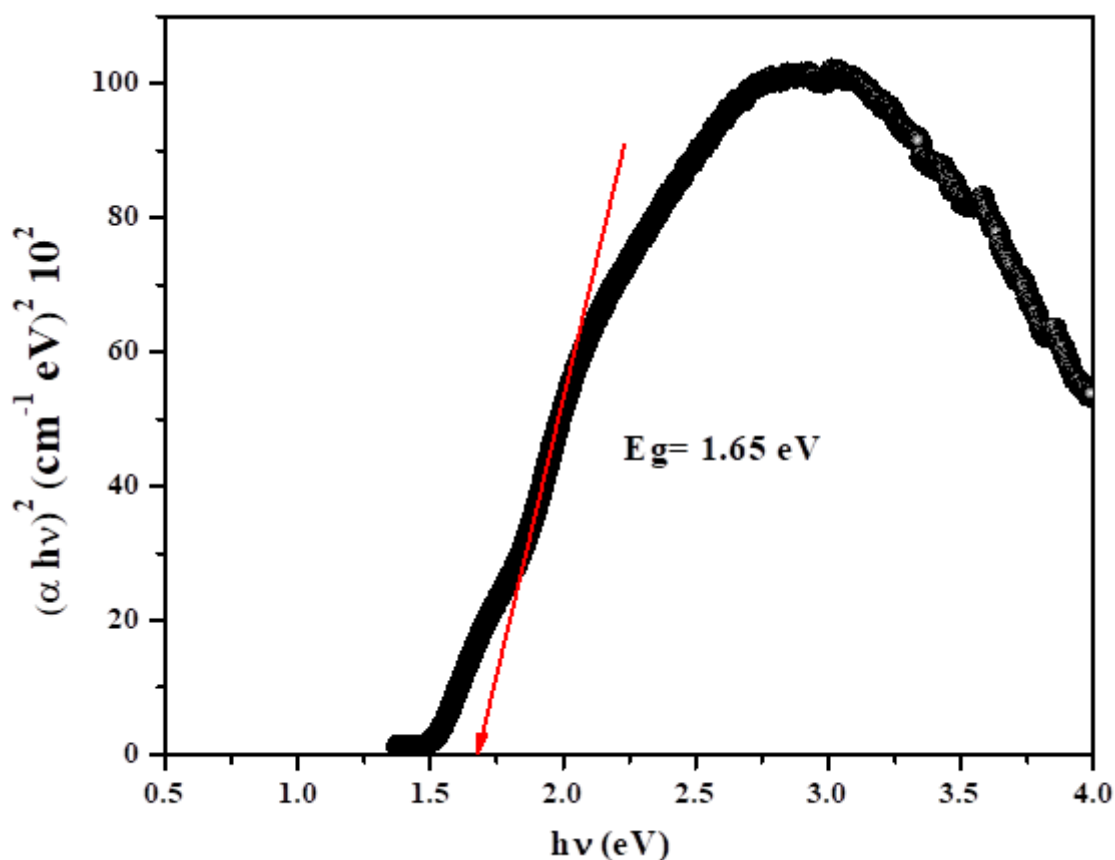


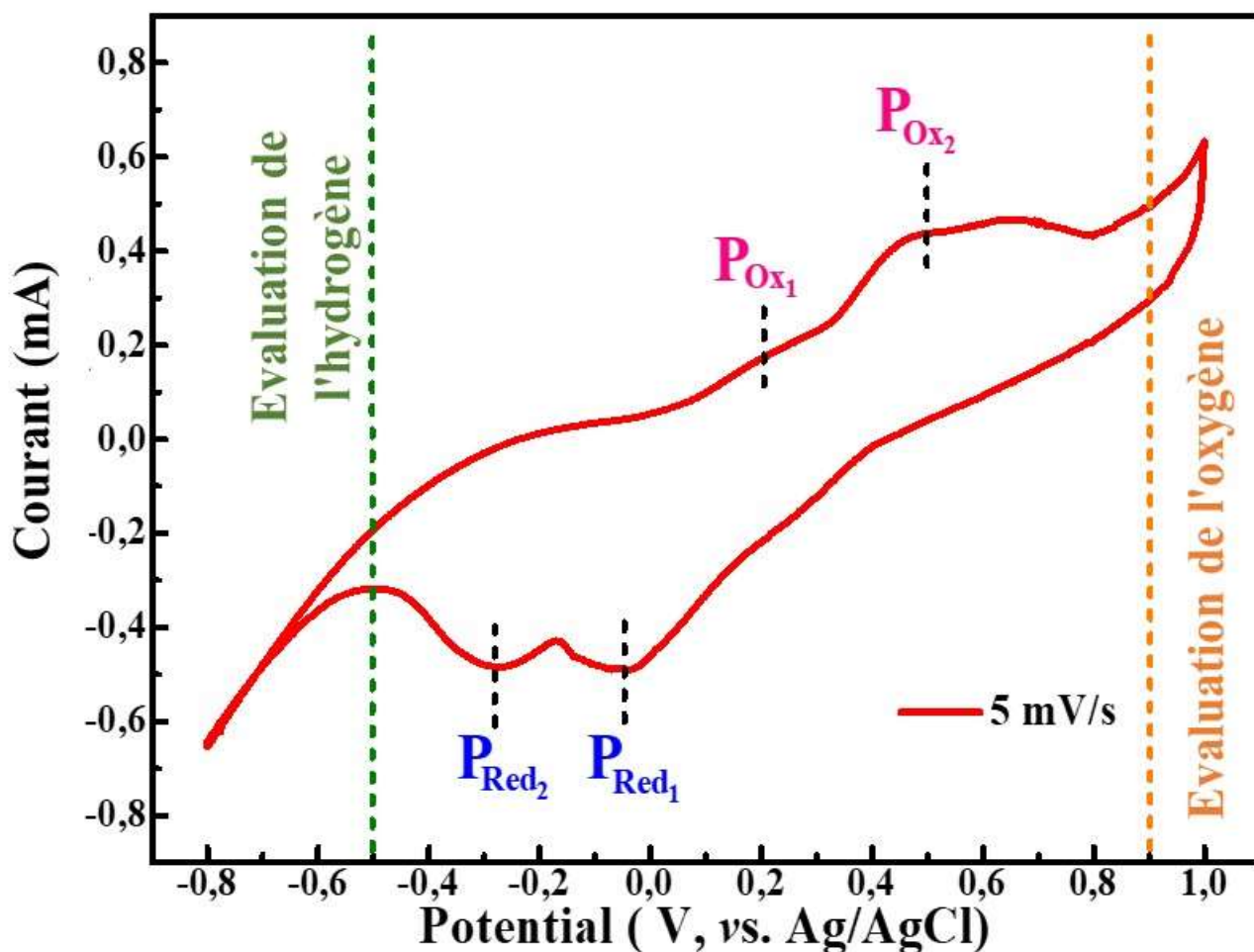
Figure VIII. 11 Variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) de CrFeO<sub>3</sub>.

L'écart  $E_g$  est déterminé à partir de l'intersection de la ligne  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des énergies comme on peut voir dans la **figure VIII. 11** et la transition directe à 1,65 eV est compatible avec la couleur noire de  $\text{CrFeO}_3$ .

## VIII. 2. Étude photo-électrochimique

La photo-électrochimie de  $\text{CrFeO}_3$  a été étudiée à la fois par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la Voltamétrie cyclique (CV), réalisées dans un système à trois électrodes : l'électrode de travail (WE :  $\text{CrFeO}_3$ ), la contre-électrode de Pt et l'électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  comme référence en utilisant le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) comme solution électrolytique.

La **figure VIII. 12** qui montrent le profil Voltamétrie cyclique (CV) de  $\text{CrFeO}_3$  enregistré à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans la plage de potentiel (-0.8 – +1 V). La courbe présente deux pics d'oxydation ( $\text{Ox}_1$ ,  $\text{Ox}_2$ ) à 0.2 V et 0.5 V et deux pics de réduction.

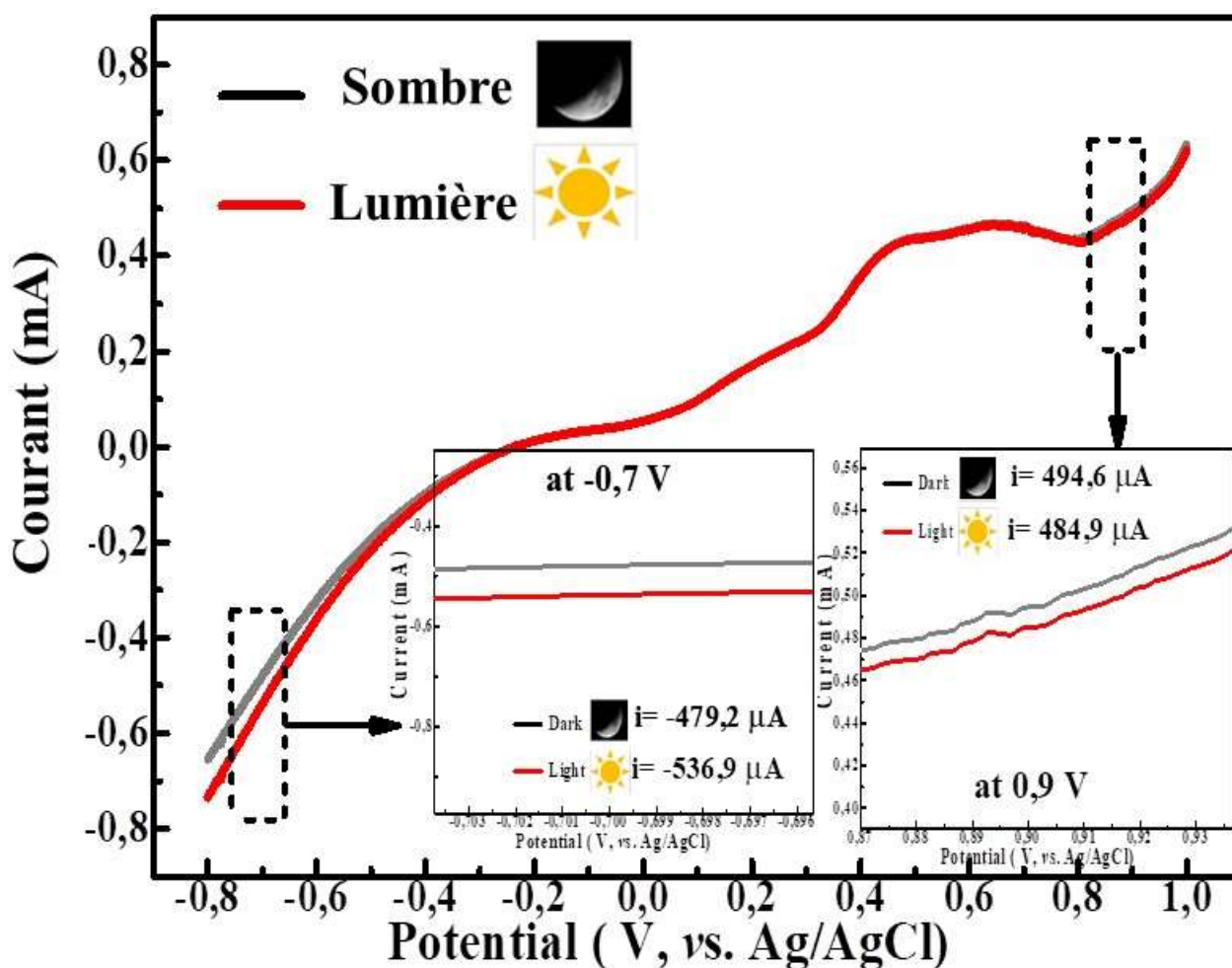


**Figure VIII. 12** Activité photoélectrochimique de l'électrode  $\text{CrFeO}_3$  en solution (0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  
Voltamétrie cyclique à 5 mV/s.

( $\text{Red}_1$  et  $\text{Red}_2$ ) à -0,04 et 0,28 V, que représente typiquement des matériaux de type batterie. Les pics d'oxydo-réduction sont attribués aux réactions redox faradiques entre  $\text{Cr}^{4+/3+}$  et  $\text{Fe}^{3+/2+}$ .

Les courbes CV (**figure VIII. 13**) dans l'obscurité et sous éclairage révèlent un effet photo où l'hydrogène commence à évoluer en dessous de  $-0,5$  V, tandis que l'amélioration du photo-courant au-dessus de  $+0,8$  V est attribuée à l'évolution de  $\text{O}^2$  avec une faible photo-réponse (plusieurs dizaines de  $\mu\text{A}$ ) (**figure VIII. 13 Encadré**).

L'étude EIS a été entreprise pour analyser le comportement électrochimique de  $\text{CrFeO}_3$  et pour quantifier les différentes contributions (boudiers de grains, volume et diffusion). Les mesures ont été effectuées au potentiel de circuit ouvert dans la plage (100 kHz – 10 mHz) avec un incrément AC de (10 mV).



**Figure VIII. 13** Voltamétrie linéaire dans l'obscurité et sous éclairage visible.

Les spectres de la **figure VIII. 14** montrent des demi-cercles aux hautes fréquences, suivis d'une ligne inclinée à  $45^\circ$  aux fréquences moyennes. Les deux premiers demi-cercles sont affectés aux transferts de charge ( $R_{ct1}$ ) et ( $R_{ct2}$ ) provoqués par les réactions redox faradiques des ions fer et chrome.

La **figure VIII. 14 (encadré)** montre un demi-cercle plus petit pour  $\text{CrFeO}_3$  sous lumière par rapport à  $\text{CrFeO}_3$ , suggérant une séparation efficace des paires ( $e^-/h^+$ ) et un transfert électronique plus rapide à l'interface solide-liquide.

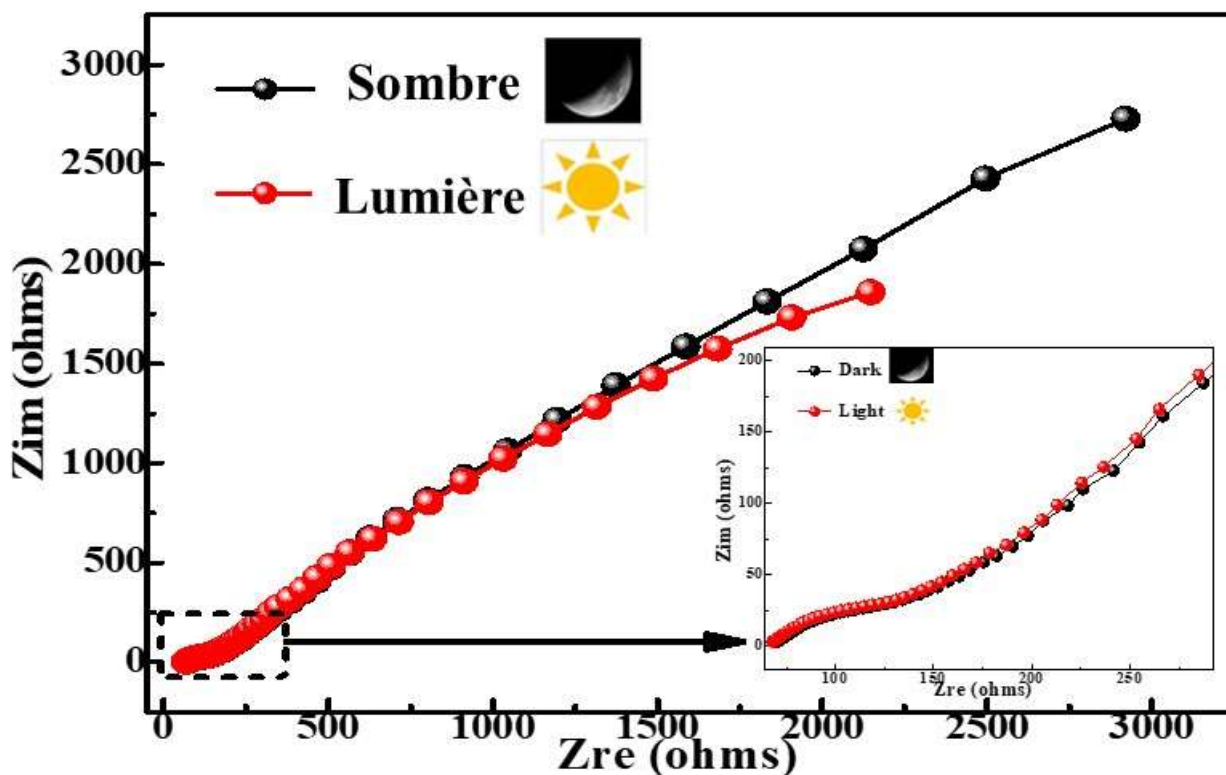


Figure VIII. 14 diagrammes de Nyquist.

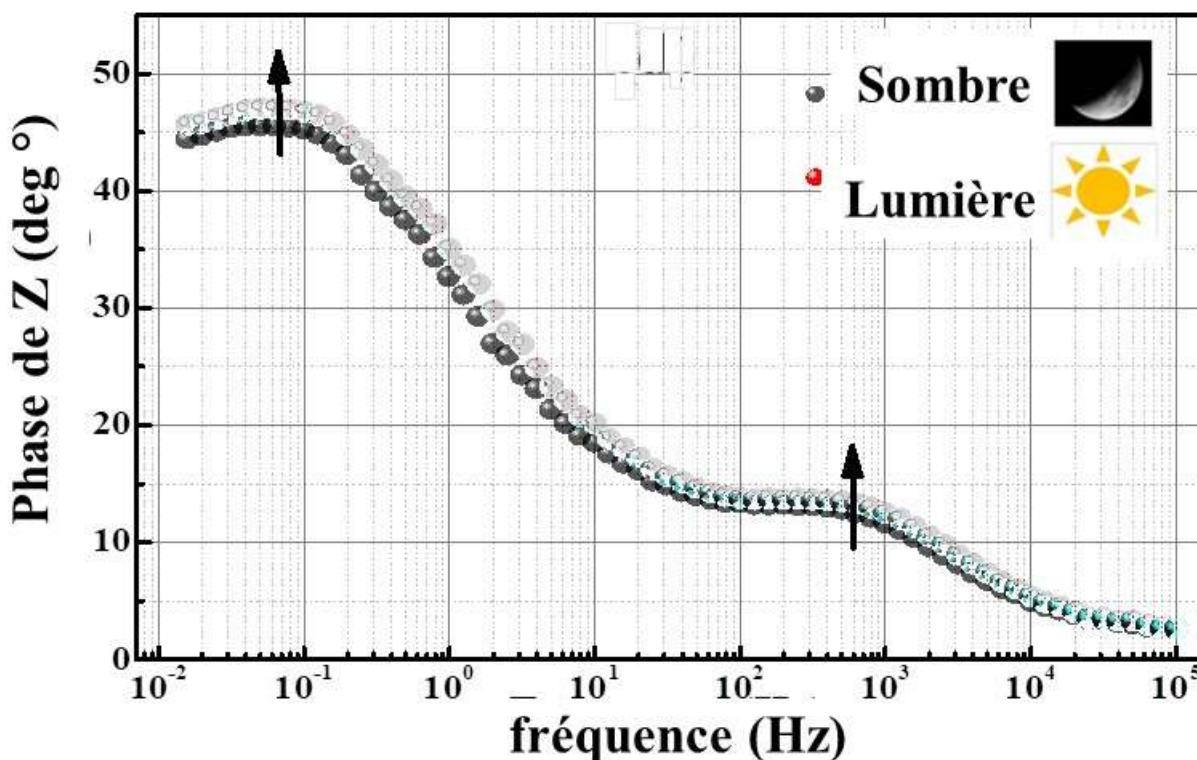


Figure VIII. 15 Diagramme de Bode.

Les données EIS sont également examinées par le diagramme de Bode (figure VIII. 15), qui révèle deux changements d'angle de phase par rapport à la fréquence appliquée, confirmant la présence de deux résistances de transport de charge inter-faciales ( $R_{ct1}$ ) et ( $R_{ct2}$ ).

De plus, la droite inclinée aux basses fréquences ( $> 45^\circ$ ), indique un comportement capacitif de l'électrode.

Les (Figure VIII. 16. a et b) montrent les diagrammes EIS mesurés et calculés de  $\text{CrFeO}_3$  dans l'obscurité et sous la lumière en utilisant un circuit équivalent approprié (Encart des figures VIII. 16. a et b).

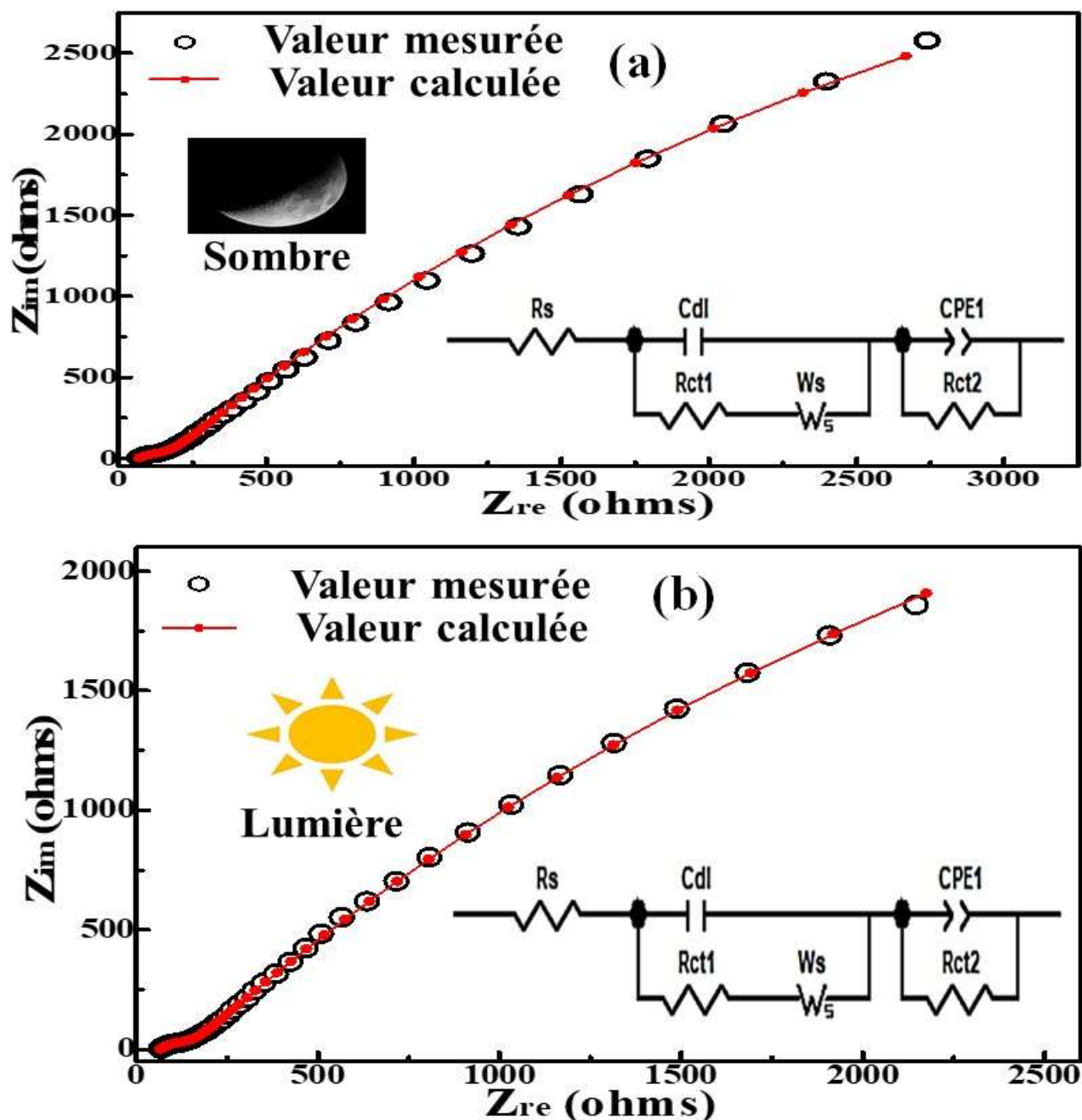


Figure VIII. 16 Données d'ajustement et leur modèle de circuit équivalent pour l'ajustement (encart).

Les paramètres correspondants sont donnés dans le Tableau VIII. 2 dans le circuit équivalent approprié,  $R_s$  fait référence à la résistance de la solution, y compris la résistance inhérente du matériau actif ainsi que les résistances d'électrolyte et de contact.

$Cd_i$ ,  $R_{ct1}$  et  $W_s$  sont respectivement la capacité double couche, la première résistance de transfert de charge faradique et l'élément de Warburg (résistance de diffusion).

CPE et  $R_{ct2}$  sont respectivement la deuxième résistance faradique de transfert de charge et l'élément à phase constante représentant la capacité faradique.

Selon le circuit équivalent, la résistance série résultante ( $R_s$ ), rapportée au 100 kHz (ordonnée à l'origine sur l'axe réel), est de 66,5  $\Omega$  dans l'obscurité et comme prévu, ne change pas de manière significative à la lumière (65  $\Omega$ ).

La charge des résistances de transfert ( $R_{ct1}$ ) et ( $R_{ct2}$ ), liées au cercle de dépression et à la ligne inclinée dans la région des moyennes et basses fréquences, sont ( $R_{ct1}=112 \Omega$   $R_{ct2}=1197 \Omega$ ) dans l'obscurité et ( $R_{ct1}=87 \Omega$   $R_{ct2}=1018 \Omega$ ) sous illumination, indiquant un bon transfert de charge vers la lumière, hautement souhaitable dans la photo-catalytique. Les paramètres électrochimiques extraits en ajustant les spectres EIS sont résumés dans le **Tableau VIII. 2**.

**Tableau VIII. 2** Paramètres électrochimiques du tracé EIS-Nyquist de CrFeO<sub>3</sub> dans l'obscurité et la lumière obtenus en ajustant EIS avec un modèle de circuit équivalent.

	<b>Rs</b> ( $\Omega$ )	<b>Cdl</b> (F)	<b>Rct1</b> ( $\Omega$ )	<b>Ws</b> (S.sec <sup>1/2</sup> )	<b>CPE</b> (S.sec <sup>1/n</sup> )	<b>n</b>	<b>Rct2</b> ( $\Omega$ )
<b>obscurité</b>	66,41	$1,17 \times 10^{-3}$	112,3	0,004124	$2,02 \times 10^{-3}$	0,6483	1197
<b>Lumière</b>	65,29	$1,21 \times 10^{-3}$	86,87	0,004132	$2,29 \times 10^{-3}$	0,6126	1018

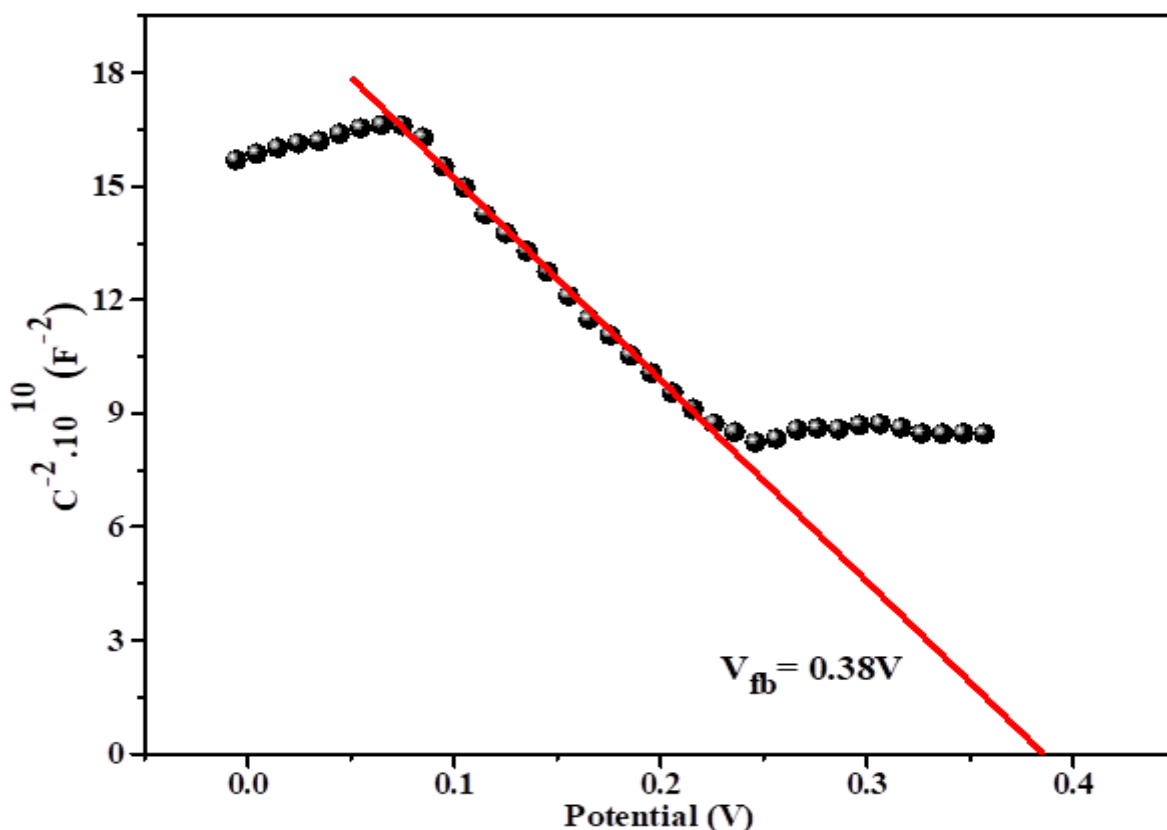
### VIII. 2. 1. Mott-Schottky

L'oxyde est utilisé en photo-catalyse et la connaissance du potentiel de bande plate ( $E_{fb}$ ) est nécessaire dans la conversion d'énergie. Il a été déterminé avec précision à partir de la caractéristique capacitance-potentiel ( $C^{-2}$  - E) dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [174].

$$C^{-2} = \pm (2/e\epsilon\epsilon_0 N_{A/D}) \{E - E_{fb}\} \quad (3)$$

Où : le signe  $\pm$  est respectivement pour la conduction de type  $n$  et  $p$ . La permittivité  $\epsilon$  ( $\sim 35$ ) de CrFeO<sub>3</sub> déterminée à partir de la mesure diélectrique, est conforme à sa conductivité modérée.

Le potentiel  $E_{fb}$  (0,38 V) est déterminé en extrapolant la raie à capacité infinie ( $C^{-2} = 0$ ) (**figure VIII. 17**). La pente négative indique une semi-conductivité de type  $p$  de CrFeO<sub>3</sub> avec une densité de trous  $N_A$  ( $5,87 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) déterminée à partir de la pente  $dC^{-2}/dE$ .



**Figure VIII. 17** Courbe de Mott–Schottky ( $C^{-2} \cdot E$ ) tracée à 10 kHz.

La couche d'appauvrissement  $\delta$  (18 nm), est calculée à partir de la relation [173] :

$$\delta = \{2 \varepsilon \varepsilon_0 (E - E_{fb}) / e N_A\}^{0.5} \quad (4)$$

Où :  $(E - E_{fb})$  ( $\sim 0,5$  V) est la courbure de la bande inter-faciale où la plupart des paires ( $e^-/h^+$ ) sont séparées.

### VIII. 3. Diagramme d'énergie

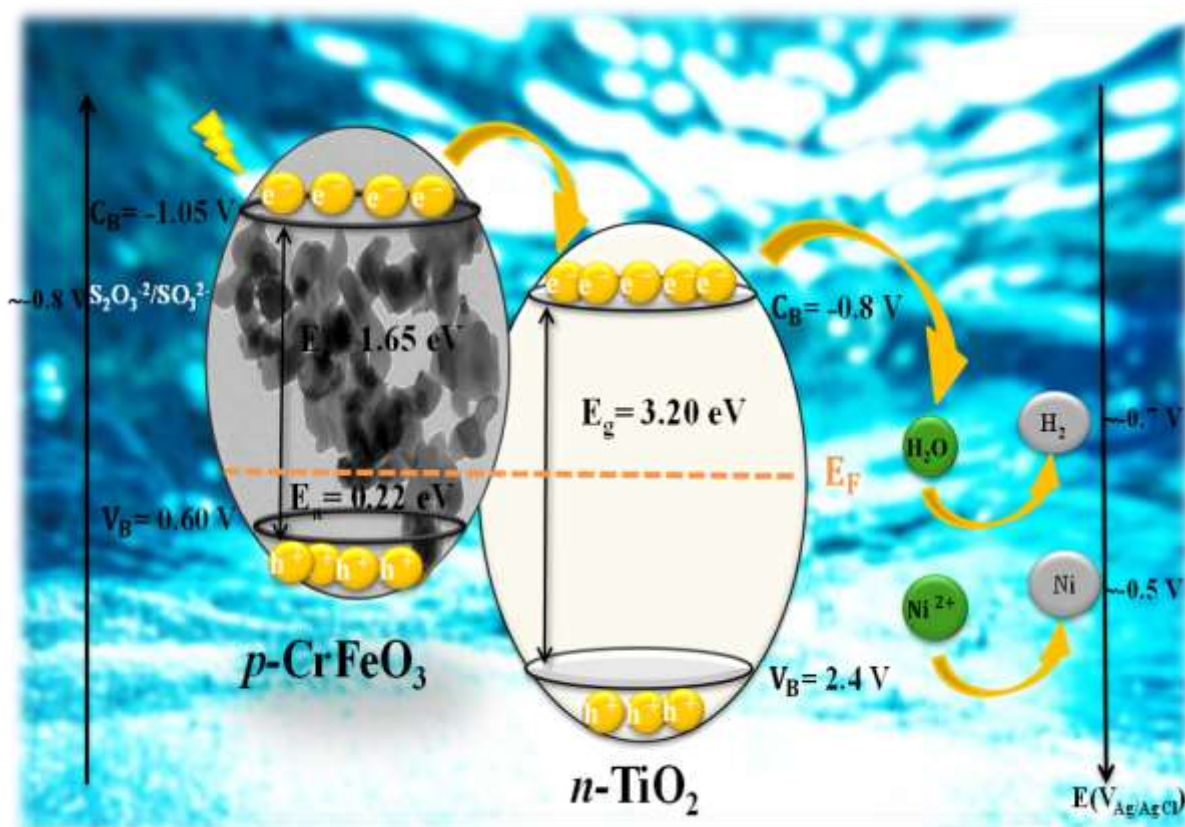
La bande de conduction ( $C_B$ ) et la bande de valence ( $V_B$ ) permettent de tracer le diagramme d'énergie à partir des paramètres physiques et électrochimiques combinés ; les positions  $P_{CB}$  (3.70 eV/-1.05 V) et  $P_{VB}$  (5.35 eV/0.60V) :

$$P_{CB} = 4.75 + e E_{fb} + E_a - E_g \quad (5)$$

$$P_{VB} = P_{CB} + E_g \quad (6)$$

Le diagramme énergétique représenté dans la (**figure VIII. 18**), qui rassemble les caractéristiques physico-chimiques et prédit la faisabilité catalytique de l'hétéro-système sous illumination.

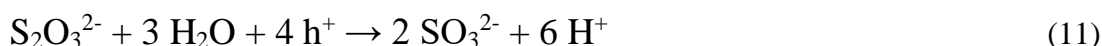
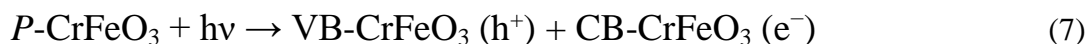
La  $C_B$ -CrFeO<sub>3</sub> est plus cathodique que celui de TiO<sub>2</sub> ( $C_B$  : 4,01 eV/-0,75 V) [175], la différence mesure de la force électronique pour la réduction de Ni<sup>2+</sup>, est proche de la valeur optimale ( $\sim 0,4$ V à pH  $\sim 7$ ).



**Figure VIII. 18** Diagramme des bandes d'énergie de l'hétéro-système CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> - électrolyte.

En effet, le potentiel de la bande de conduction est suffisamment négatif pour réduire le Ni<sup>2+</sup> à l'état élémentaire. Cependant, la grande différence entre le niveau de C<sub>B</sub>-CrFeO<sub>3</sub> (= -1,05 V) et Ni<sup>2+</sup> (~ -0,5 V) rend le taux de transfert d'électrons faible.

Ainsi, un semi-conducteur à large bande interdite est nécessaire et les électrons sont transférés aux ions Ni<sup>2+</sup> via C<sub>B</sub>-TiO<sub>2</sub> (~ - 0,80 V), qui fonctionnent comme un pont d'électrons selon le schéma suivant :



Pour fermer le circuit électrique et empêcher le processus de corrosion, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> a été utilisé le piègeur de trous (**réaction 11**) augmentant ainsi le rendement quantique.

Le TiO<sub>2</sub> absorbe seulement ~ 4% du rayonnement solaire et agit donc comme un pont pour le transfert d'électrons en raison de sa plus faible énergie de sa bande de valence, (0,60 V), tandis que CrFeO<sub>3</sub>

fonctionne comme un générateur d'électrons qui sont injectés à  $\text{C}_B\text{-TiO}_2$  et donne une naissance à une force électromotrice (potentiel de diffusion).

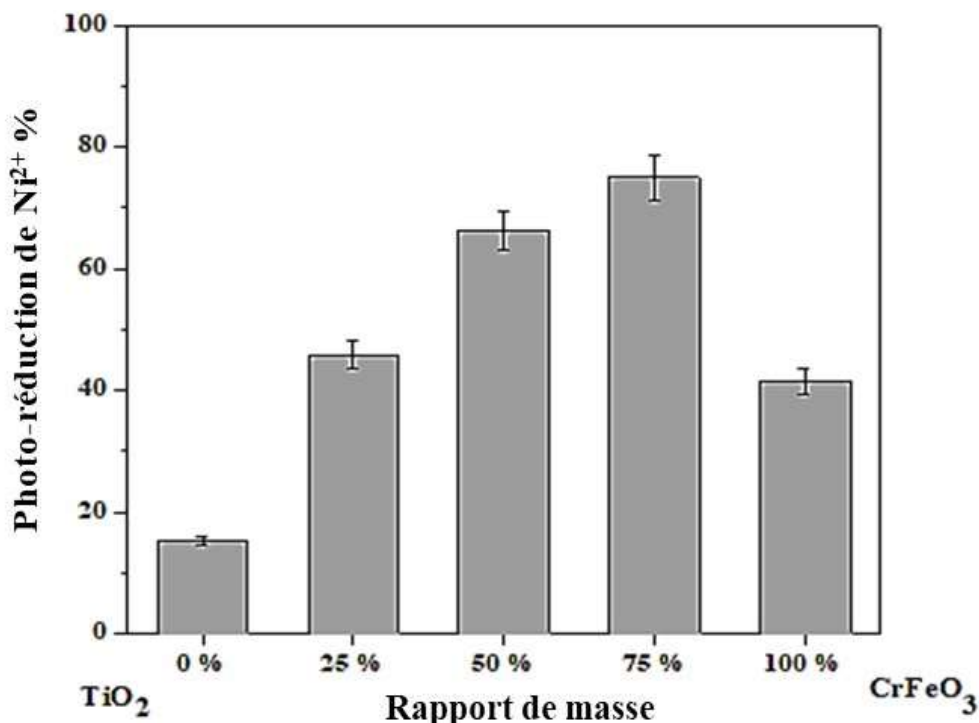
Cette dernière est proportionnelle à la différence d'énergie des bandes de conduction. Il accélère l'injection d'électrons et évite la recombinaison ( $e^-/h^+$ ) améliorant ainsi le rendement photo-catalytique.

#### VIII. 4. Étude paramétrique

##### VIII. 4. 1. Effet du rapport massique

L'effet du rapport massique ( $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ ) sur la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  est illustré à la **figure VIII. 19**, après une série de manipulation à différents pourcentages de l'hétéro-système  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$ . On peut observer le meilleur rapport massique de notre hétéro-système (25% / 75%) qui donne une réduction de 74%.

Ceci est dû au fait que le nombre de photons incidents reste quasiment constant alors que celui des sites photo-catalytiques augmente avec l'augmentation de la surface active du sensibilisateur  $\text{CrFeO}_3$ . Ce rapport massique de l'hétéro-système 25 %  $\text{CrFeO}_3/75\%$   $\text{TiO}_2$  est considéré comme optimal et a été retenu pour la suite des essais.

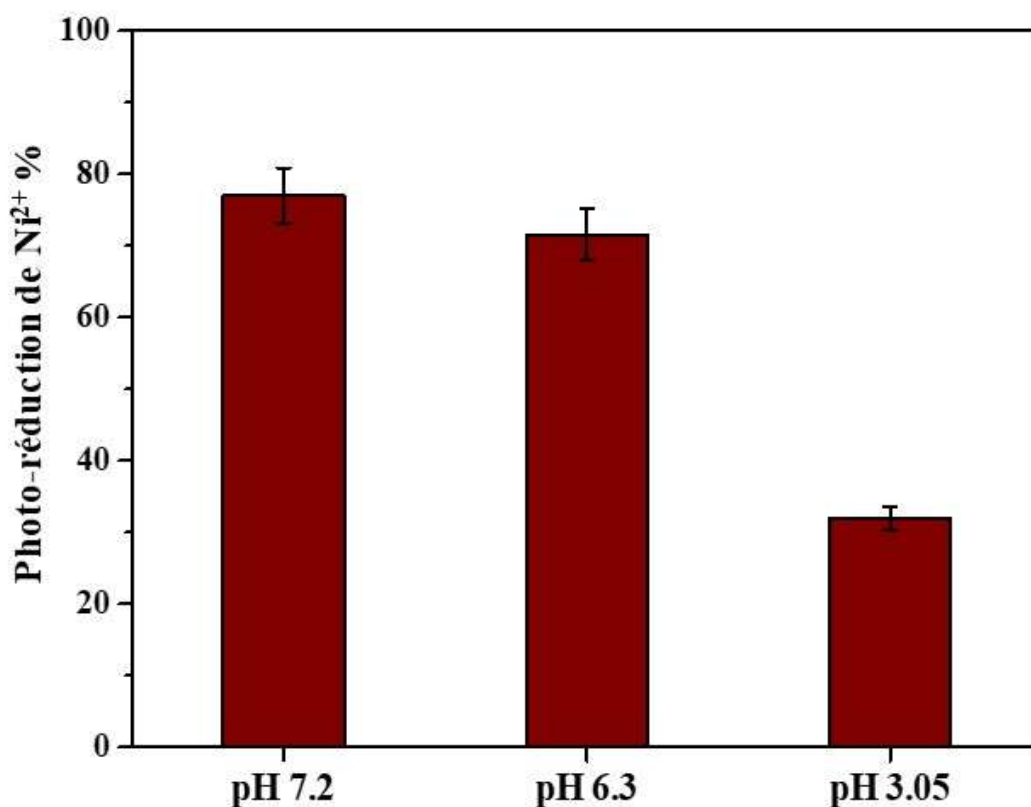


**Figure VIII. 19** Effet du rapport massique  $\text{CrFeO}_3 / \text{TiO}_2$  sur la photo-réduction  $\text{Ni}^{2+}$  dans les systèmes simples et binaires, (pH ~ 7,2,  $C_o \sim 20$  mg/L, dose de catalyseur = 0,5 g/L).

### VIII. 4. 2. Effet de pH

L'influence du pH sur la photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> a été étudiée dans la gamme de pH (3,05 – 7,2) au-dessus de laquelle le nickel précipite en raison de son produit de solubilité ( $K_s = 6 \times 10^{-16}$ ) pour une concentration de 20 mg /L.

L'examen de la **figure VIII. 20** révèle une faible réduction de Ni<sup>2+</sup> en milieu acide (pH ~ 3) avec un taux de conversion et seulement 31% de photo-réduction, due à la dissolution de Ni<sup>2+</sup> ( $E^\circ = -0,5$  V) et à la réduction compétitive de H<sup>+</sup>.

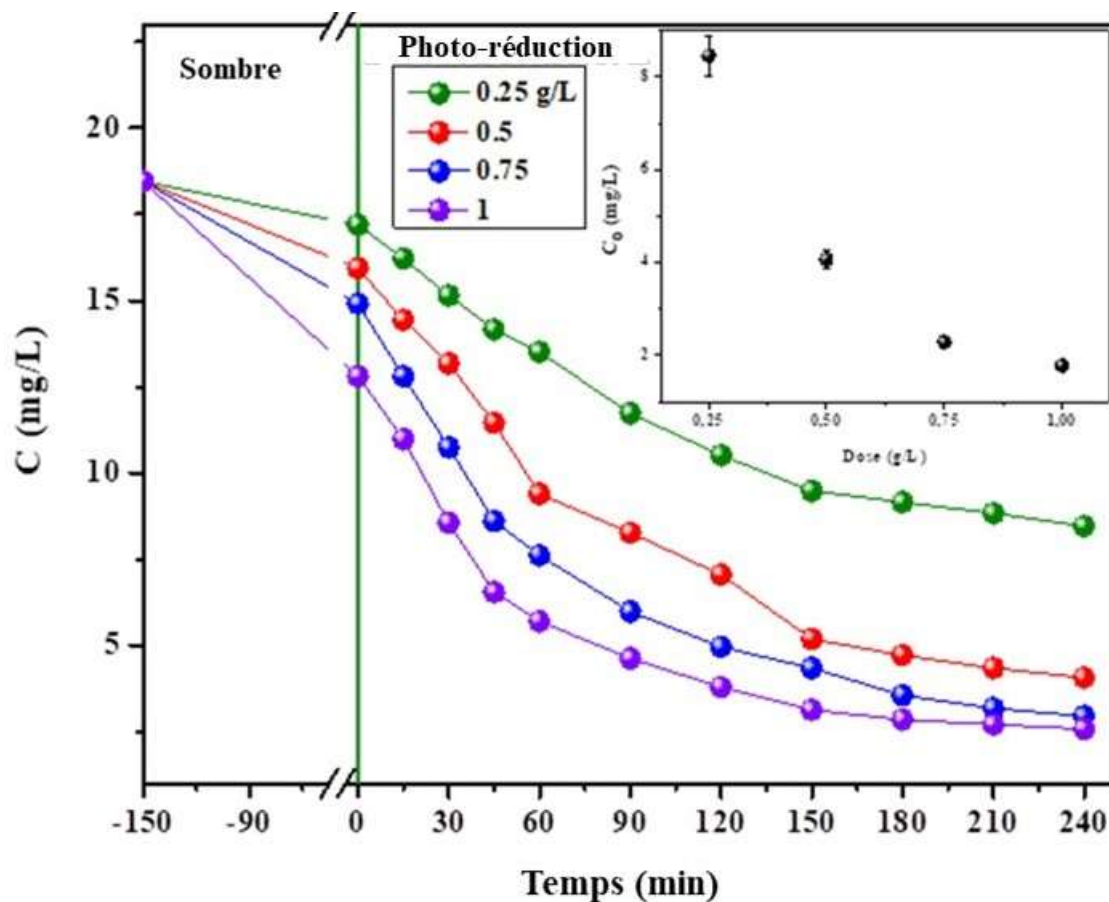


**Figure VIII. 20** Effet du pH sur les performances de réduction du Ni<sup>2+</sup> sous lumière visible (dose de catalyseur = 0,5 g/L et Co ~ 20 mg/L).

En revanche, à pH ~ 6, on observe un taux de photo-réduction augmentant jusqu'à 71 %. Par contre à un pH ~ 7,2 et après 240 min sous éclairage on remarque une bonne photo-réduction qui atteint jusqu'à 76 %.

### VIII. 4. 3. Effet de la dose du catalyseur

Pour déterminer la dose optimale de l'hétéro-système (CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ; 25% / 75%), nous avons fait varier la masse de catalyseur dans la gamme (0,25 - 1 g/L) à 25°C pour une concentration de Ni<sup>2+</sup> et 20 mg/L et pH optimale ~ 7,2 (**figure VIII. 21**).



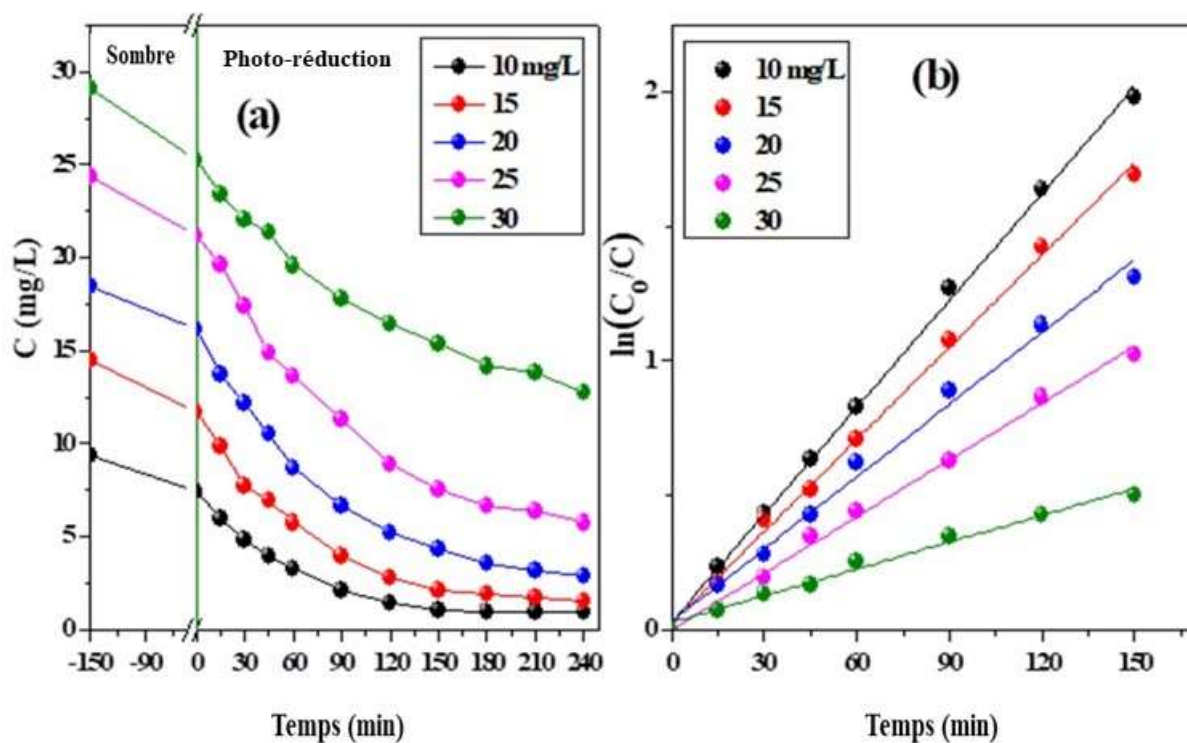
**Figure VIII. 21 :** Effet de la dose de catalyseur sur la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  avec  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  sous lumière visible (pH  $\sim$  7,2 et  $C_o \sim$  20 mg/L).

Il a été observé que l'efficacité de la réduction augmente avec l'augmentation de la dose jusqu'à 0,75 g/L au-dessus de laquelle une région de plateau est atteinte (**Insert figure VIII. 21**).

Cette amélioration est due à la surface active améliorée qui reçoit plus de photons incidents, produisant ainsi un grand nombre d'électrons pour la réduction  $\text{Ni}^{2+}$ . La régression au-dessus de cette valeur est attribuée à l'effet d'ombrage qui limite l'espace de réception. La dose optimale de 0,75 g/L est donc retenue dans les expériences ultérieures.

#### VIII. 4. 4. Effet de la concentration initiale des ions de $\text{Ni}^{2+}$

Souvent, les effluents réels peuvent atteindre des concentrations en métaux aussi élevées que 30 mg/L. Ainsi, l'effet de la concentration initiale ( $C_o$ ) sur la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  a été examiné dans la plage (10 - 30 mg/L) avec un pas de 5 mg/L. Comme attendu, pour des faibles concentrations, une photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  rapide est observée avec un coefficient de régression élevé (**figure.VIII. 22. a**).



**Figure VIII. 22 (a) :** Effet de la concentration initiale sur la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  sur  $\text{CrFeO}_3/\text{TiO}_2$  (pH ~ 7,2 et dose de catalyseur = 0,75 g/L) **(b)** Cinétique de premier ordre à différentes concentrations initiales ( $C_0$ ).

La meilleure activité est obtenue pour une concentration de 15 mg/L avec un pourcentage d'élimination de 88% après 4 h d'illumination avec un pH ~ 7,2.

La saturation des pores du catalyseur nécessite une masse plus importante et une force motrice plus élevée. L'expérience réalisée pour 10 mg/L est cinétiquement plus rapide, du fait de la disponibilité du site actif. L'élimination du nickel approche 85-77%, pour la gamme de concentration (20 - 25 mg/L) respectivement, la faible efficacité est observée à 30 mg/L avec un abattement de 47%. L'absorption lumineuse est atténuée et explique la régression de la photo-activité.

### VIII. 5. Cinétique de photo-réduction de $\text{Ni}^{2+}$

La cinétique sous illumination a été étudiée après une période d'adsorption de 3 h dans l'obscurité. Les données expérimentales pour la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  sont bien ajustées avec le modèle du premier ordre [130] :

$$\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{\text{app}} \cdot t \quad (12)$$

Où :  $C_t$  : est la concentration au temps ( $t$ )

$k_{app}$  : Constante de vitesse apparente de photo-réduction min<sup>-1</sup>

Le **Tableau VIII. 4** montre le coefficient de corrélation ( $R^2$ ). Les tracés  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps pour les concentrations étudiées sont linéaires (**figure VIII. 22. b**) et les valeurs de  $k_{app}$  permettent de calculer les demi-vies photo-catalytiques [177] :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (13)$$

Les valeurs de  $t_{1/2}$  et de  $k_{app}$  sont rassemblées dans le **Tableau VIII. 4**, on peut voir que la constante de  $k_{app}$  dépend de la concentration en  $C_0$  et comme prévu augmente avec la diminution de  $C_0$ .

**Tableau VIII. 4** : Les constantes cinétiques et les demi-vies de réaction pour différentes doses de catalyseur et la concentration de Ni<sup>2+</sup>.

Valeur des constantes cinétiques du pseudo premier ordre

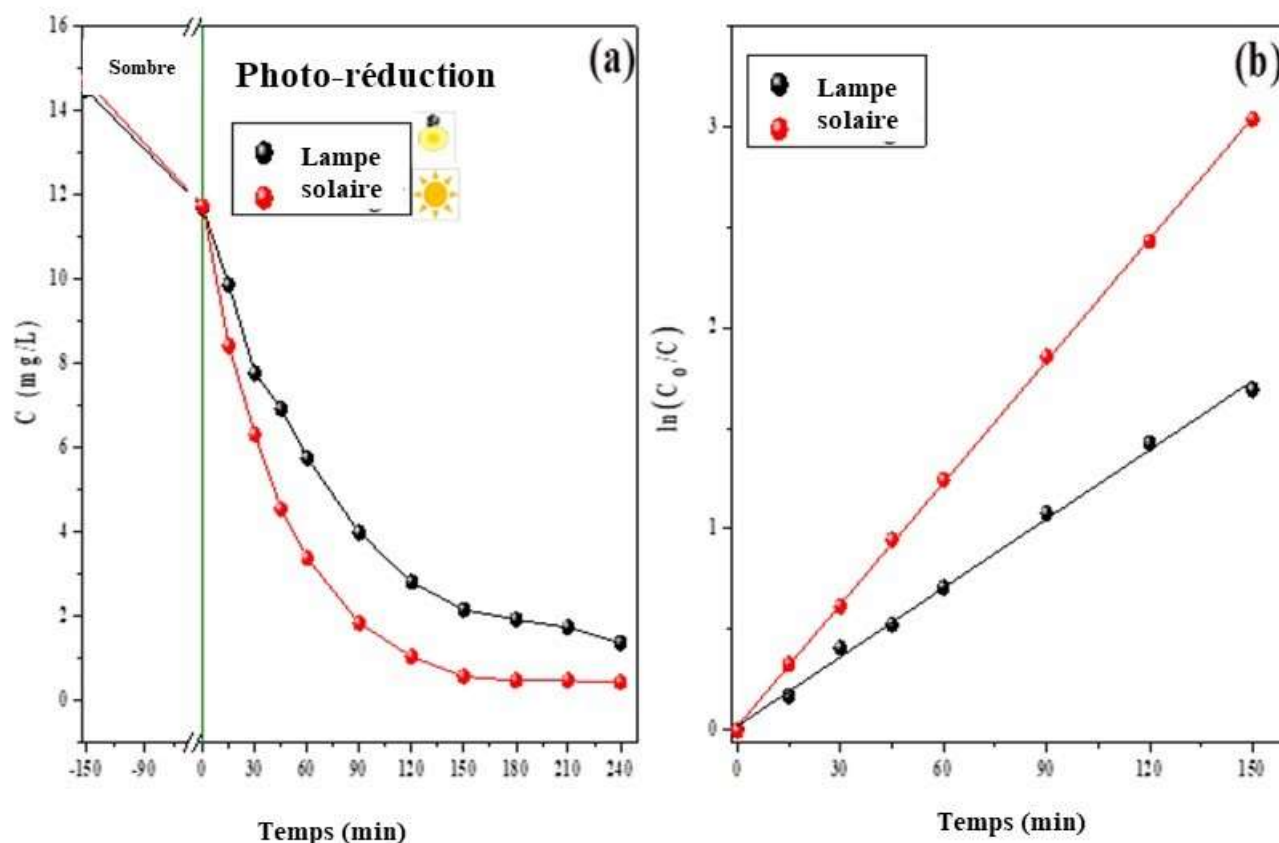
Concentration (mg/L)	R <sup>2</sup>	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	Photo-réduction de Ni <sup>2+</sup> %
10	0,9984	0,0133	52,11	87,50
15	0,9967	0,0114	60,80	86,80
20	0,9911	0,0089	77,88	82,31
25	0,9951	0,0070	99,02	72,87
30	0,9844	0,0033	210,04	49,29

### VIII. 6. Étude comparative entre les différentes sources de lumière

Pour compléter notre recherche, nous avons fait une étude comparative entre les sources lumineuses, à savoir la lumière visible (lampe tungstène 200 W) et le rayonnement solaire conduit dans les mêmes conditions optimales.

D'après la **figure VIII. 23. a**, on remarque une augmentation de rendement dans la photo-réduction du Ni<sup>2+</sup> au rayonnement solaire qui atteint 96% avec une demi-vie photo-catalytiques  $t_{1/2} = 34.50$  min, par rapport à la photo-réduction à la lumière visible (notre étude) qui atteint 88%. A partir de cette étude on peut minimiser les coûts par rapport à l'énergie.

La **figure VIII. 23. B** ci-dessous confirme le modèle cinétique du premier ordre pour les deux sources lumineuses avec un coefficient élevé ( $R^2$ ) égal à 0,99.



**Figure VIII. 23 (a) :** Tracés comparatifs de la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  entre la lumière visible et le rayonnement solaire (pH  $\sim 7,2$ ,  $C_0 \sim 15$  mg/L, dose de catalyseur = 0,75 g/L) **(b)** Modèle cinétique du premier ordre.

Le **Tableau VIII. 5** confirme que la photo-réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  a augmenté sous la lumière solaire avec un rendement de 96% car il a une intensité très élevée par rapport aux rayons de lumière visible 88%. Ces résultats montrent l'aspect économique et efficace du procédé solaire.

**Tableau VIII. 5.** Constantes cinétiques et demi-vie de réaction entre la lumière visible et la lumière solaire.

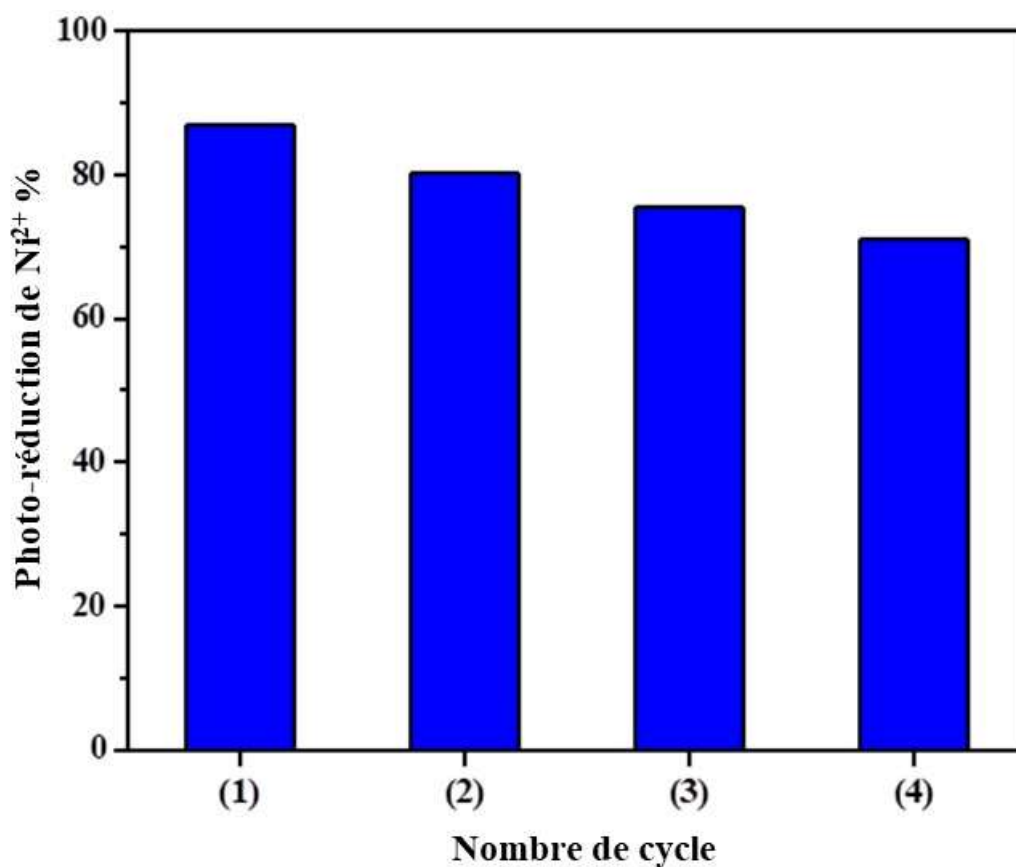
Source de lumière	Valeur des constantes cinétiques du pseudo premier ordre			
	$R^2$	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	Photo-réduction of $\text{Ni}^{2+}$ %
lumière visible	0,9967	0,0114	60,80	88
lumière solaire	0,9955	0,0201	34,48	96

### VIII. 7. Étude de réutilisabilité (réutilisation) du photo-catalyseur

La réutilisabilité du photo-catalyseur est un facteur important pour les applications pratiques et doit donc être prise en considération. A cet effet, une série d'expériences de recyclage pour la réduction de Ni<sup>2+</sup> ont été réalisées dans les conditions expérimentales optimales (15 mg/L, pH~ 7,2, 25 % CrFeO<sub>3</sub>/ 75 % TiO<sub>2</sub> et 0,75 g/L dose de catalyseur) pour 4 h d'illumination, les résultats sont illustrés sur la **figure VIII. 24**.

Après quatre séries d'expériences, on remarque que la photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> est passée de (88 % à 71 %), cela veut dire qu'on a un comportement dû principalement à la congestion des sites actifs au cours du procédé. A la fin, les résultats de réutilisation, il a été montré que les structures cristallines de CrFeO<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub> restent presque inchangées, indiquant leur photo-stabilité.

Alors, à partir de l'étude comparative de source de lumière (solaire et artificielle) et l'étude de réutilisation, on peut minimiser les couts de cette recherche, parce qu'on observe que le meilleur rendement est atteint avec le rayonnement solaire. Et aussi on a déduire la photo-stabilité de l'hétéro-système 25% CrFeO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>.



**Figure VIII. 24 :** Photo-réduction du Ni<sup>2+</sup> sur quatre cycles successifs en présence de CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (C<sub>0</sub> =15mg/L, dose de catalyseur = 0,75 g/L et pH ~ 7,2)

## Conclusion

La photo-catalyse a été évaluée par la photo-réduction de Ni<sup>2+</sup> induite par la lumière visible de CrFeO<sub>3</sub> préparée par voie nitrate. La diffraction des rayons X (DRX) est caractéristique d'une monophase cristallisant dans la structure ilménite avec une bonne cristallinité. Il a été caractérisé par la spectroscopie MEB-EDX, TEM/HRTEM, FTIR, BET et l'analyse thermique (TG). Les constantes optiques et diélectriques sont déterminées à partir des données de réflectance diffuse. L'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'extinction ( $k$ ), le temps de relaxation ( $\tau$ ), le facteur de dissipation ( $\tan \delta$ ) et la conductivité optique sont extraits. La bande interdite  $E_g$  ( $= 1,65$  eV), a été calculée et confirmée par différentes méthodes.

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) augmente de façon exponentielle avec  $1000/T$  et une énergie d'activation de 0,22 eV a été calculée.

La conduction de type  $p$  est mise en évidence à partir des mesures de capacité avec un potentiel de bande plate ( $E_{fb} = -0,38$  V<sub>Ag/AgCl</sub>) et une concentration de trous ( $N_A = 5,87 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>).

Le nouvel hétéro-système CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> a montré une efficacité améliorée de 47 % par rapport à CrFeO<sub>3</sub>. Un rapport massique optimal CrFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (25 % /75 %) donne une réduction de Ni<sup>2+</sup> de 88 % à pH  $\sim 7,2$  en 4 h d'irradiation pour une concentration initiale de Ni<sup>2+</sup> de 15 mg/L. Une cinétique de premier ordre a été trouvée à partir de la photo-réduction du Ni<sup>2+</sup> avec une demi-vie photo-catalytique de 61 min<sup>-1</sup> et une photo-réduction plus élevée sous la lumière du soleil est obtenue. Plus intéressant, le photo-catalyseur a montré une bonne stabilité et recyclabilité après quatre passages.

# **Conclusion Générale**

La présente recherche s'inscrit dans un contexte environnemental et plus précisément dans le domaine du traitement des eaux usées provenant des raffineries. Les composantes de ces eaux usées contiennent divers constituants, notamment les métaux lourds. L'objectif de cette étude est de se concentrer sur le Nickel d'explorer deux approches différentes servant à l'élimination de ces eaux usées. Nous citerons les deux méthodes étudiées : l'adsorption et la photo-catalyse hétérogène (photo-réduction)

L'élimination des métaux lourds, en particulier le Nickel qui est un effluent aqueux industriel constituant incontestablement un indispensable dans tous les secteurs pose défis en matière de gestion environnementale. C'est dans cette optique qu'une étude portant sur l'élimination du  $\text{Ni}^{2+}$  par la photo-catalyse et par l'adsorption sur des semi-conducteurs sur différentes forme comme l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  et le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  respectivement, au traitement des eaux usées a fait l'objet de nombreuses recherches. Bien que la faisabilité du traitement de polluants ait déjà été démontrée, de nombreuses questions subsistent concernant la synthèse des catalyseurs et les éléments réduites et produites.

La synthèse d'ilménite, le spinelle et la préparation de l'hétéro-système, la caractérisation des ces matériaux ont été le but de ce travail. Enfin, cette étude nous a permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques afin d'essayer de comprendre le mécanisme de fixation des métaux à la surface de ces matériaux. On peut citer les différentes techniques par la suite : l'analyse cristallographique par diffraction aux rayons X (DRX), l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et par énergie dispersive aux rayons X (EDX), l'analyse spectrale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR), la détermination de la surface spécifique par la méthode BET, l'analyse par Microscopie électronique à Transmission (TEM / HERTEM), l'analyse par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS), l'analyse de potentiel Zeta ( $\zeta$ ), l'analyse thermique (ATG-DTG), l'analyse par spectrométrie de réflectance diffuse UV-Visible (UV-Vis DRS).

Dans ce paragraphe, nous avons présenté le procédé photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'ilménite  $\text{CrFeO}_3$  et dans le système hétérogène (hétéro-système)  $\text{CrFeO}_3 / \text{TiO}_2$  sous irradiation solaire et artificielle et l'élimination des ions de nickel sur les spinelles  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  par l'adsorption. Après cela, nous avons déterminé la cinétique sur ces deux applications, pour différents paramètres tels que : la concentration initiale  $C_0$ , le pH de la solution, la dose de catalyseur et la température de la solution. Au final, nous avons remarqué que les résultats que nous avons obtenus sont les meilleurs par rapport aux résultats obtenus dans la littérature, comme nous l'avons obtenu dans cette recherche, c'est à dire la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  a atteint

96% sous rayonnement solaire et 88 % sous rayonnement artificiel pour une concentration optimum  $C_0 = 15$  mg/L. Le but de ces différentes sources lumineuses est de comparer les résultats de la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$ , de réduire les coûts de ce procédé, de lever la qualité de l'application, ainsi que de l'inclure dans le traitement de l'environnement de manière pure et l'utilisation des énergies renouvelables.

Pour le procédé classique telle que l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$ , nous avons obtenu 99,9 % pour une concentration optimum  $C_0 = 25$  mg/L. Grâce à cette étude et aux bons résultats que nous avons obtenus, nous avons pu la publier dans des revues scientifiques prestigieuses à fort facteur d'impact.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un réacteur à double paroi pyrexen. On utilise des lampes tungstènes à 200 W pour le procédé photo-réduction et en obscurité dans l'adsorption avec un bain thermostat. La caractérisation photo-électrochimique nous a permis de tracer le diagramme énergétique de l'hétéro-système  $\text{CrFeO}_3 / \text{TiO}_2 / \text{Ni}^{2+}$ .

Les modèles cinétiques dans les deux procédés que nous avons présentés dans cette étude et par la suite : le modèle du premier-ordre et le pseudo-second-ordre pour la photo-réduction et l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sont représentés respectivement, avec des coefficients de corrélation  $R^2 = 0.9999$ .

Les modèles des isothermes d'équilibre de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich appliqués pour l'étude de l'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  sur le  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ , ont révélé que c'est le modèle de Langmuir qui décrit parfaitement les résultats expérimentaux. La valeur du facteur de séparation moyen RL obtenue a montré que l'adsorption était favorable.

A la fin de cette étude, le plus important pour nous réside dans la régénération de ces matériaux, pour minimiser et réduire les couts mais aussi obtenir un bon rendement dans l'échelle réel. A cet effet, des séries d'expériences de réutilisations ont été effectuées avec une solution qui contient le HCL dilué, pour montrer une bonne stabilité et recyclabilité après quatre passages (4) au photo-catalyseur  $\text{CrFeO}_3$  et l'hétéro-système (25 %  $\text{CrFeO}_3 / 75$  %  $\text{TiO}_2$ ) pour la photo-réduction de  $\text{Ni}^{2+}$ , et aussi pour le spinelle  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  qui est régénéré sans perte notable de qualité d'adsorption après trois cycles (3) continus (adsorption/désorption)

Comme perspectives à ce travail de recherche, nous recommandons une application pratique de ces résultats, en étudiant la faisabilité de traitement en mode contenu.

Ensuite, réaliser des traitements de rejets réels, en utilisant les mêmes matériaux et en augmentant la quantité d'eau traitée dans l'industrie. Il serait également intéressant d'étudier l'optimisation des paramètres par plan d'expérience et l'application des méthodes utilisées sur d'autres métaux lourds.

.

**References Bibliographies:**

- [1] S. K. Pradhan, V. Pareek, J. Panwar, S. Gupta, Synthesis and characterization of ecofriendly silver nanoparticles combined with yttrium oxide (Ag-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocomposite with assorted adsorption capacity for Cu (II) and Cr (VI) removal: A mechanism perspective, *J. Water. Proc. Eng.* 32 (2019) 100917
- [2] B.P. Bougnom, C. Zongo, A. McNally, V. Ricci, F.X. Etoa, S. Thiele-Bruhn, L.J.V. Piddock, Wastewater used for urban agriculture in West Africa as a reservoir for antibacterial Resistance dissemination, *Environ. Res.* 168 (2019) 14-24 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.022>.
- [3] A.E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148 (2018) 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>.
- [4] A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova, M.Yu. Roshchina, V. Srivastava, M. Sillanpää, Adsorption performance of hydroxyapatite with different crystalline and porous structure towards metal ions in multicomponent solution, *J. Wat. Proc. Eng.* 32 (2019) 100963
- [5] A. Herrera-Barros, N. Bitar-Castro, A. Villabona-Ortíz, C. Tejada- Tovar, A. D. Gonzalez-Delgado, Nickel adsorption from aqueous solution using lemon peel biomass chemically modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Sustainable Che. Ph.* 17 (2020) 100299
- [6] C. Peng, Z. Kuai, S. Lian, X. Li, D. Jiang, Y. Yang, S. Chen, L. Li, Reversible photoregulation of morphological structure for porous coumarin-graphene composite and the removal of heavy metal ions, *Appl. Surf. Sci.* 546 (2021) 149065. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149065>.
- [7] E.M. Kalhori, K. Yetilmezsoy, N. Uygur, M. Zarrabi, R.M.A. Shmeis, Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA), *Appl. Surf. Sci.* 287 (2013) 428–442. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.175>.
- [8] Q. Zhang, C. Wang, Natural and Human Factors Affect the Distribution of Soil Heavy Metal Pollution: a Review, *Water. Air. Soil Pollut.* 231 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04728-2>.
- [9] M. Uchimiya, D. Bannon, H. Nakanishi, M.B. McBride, M.A. Williams, T. Yoshihara, Chemical speciation, plant uptake, and toxicity of heavy metals in agricultural soils, *J. Agric. Food Chem.* 68 (2020) 12856–12869. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00183>.
- [10] M. Kavand, P. Eslami, L. Razeh, The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems, *J. Wat. Proc. Eng.* 34 (2020) 101151
- [11] Y. Deng, S. Huang, C. Dong, Z. Meng, X. Wang, Competitive adsorption behaviour and mechanisms of cadmium, nickel and ammonium from aqueous solution by fresh and ageing rice straw biochars, *Bioresource Tech.* 303 (2020) 122853

- [12] A.J. Hargreaves, P. Vale, J. Whelan, L. Alibardi, C. Constantino, G. Dotro, E. Cartmell, P. Campo, Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater, *Water Res.* 128 (2018) 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.050>.
- [13] D. Tang, H. Yin, X. Cheng, W. Xiao, D. Wang, Green production of nickel powder by electro-reduction of NiO in molten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 18699–18705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.078>.
- [14] J. Ding, L. Wei, H. Huang, Q. Zhao, W. Hou, F.T. Kabutey, Y. Yuan, Dionysios D. Dionysiou, Tertiary treatment of landfill leachate by an integrated Electro-Oxidation/Electro-Coagulation/Electro-Reduction process: Performance and Mechanism, *J. Haz. Mat.* 351 (2018) 90–97
- [15] A. Prasetyaningrum, B. Jos, Y. Dharmawan, B. T. Prabowo, M. Fathurrazan, F. badi, The influence of electrode type on electrocoagulation process for removal of chromium (VI) metal in plating industrial wastewater, *J. Phy.* 1025 (2018) 012126
- [16] K. Atacan, N. Güy, S. Çakar, M. Özacar, Efficiency of glucose oxidase immobilized on tannin modified NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on decolorization of dye in the Fenton and photo-biocatalytic processes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 382 (2019) 111935. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111935>.
- [17] Z. Yu, H. Han, P. Feng, S. Zhao, T. Zhou, A. Kakade, S. Kulshrestha, S. Majeed, X. Li, Recent advances in the recovery of metals from waste through biological processes, *Bioresour. Technol.* 297 (2020) 122416. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122416>.
- [18] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M.J. Parnian, Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.021>.
- [19] H. Mekatel, S. Amokrane, A. Benturki, D. Nibou, *Procedia engineering* Cd<sup>+2</sup> and Co<sup>+2</sup> ions by ion exchange process using faujasite zeolite, 00 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1176>.
- [20] Z.E. Lim, Q.B. Thai, D.K. Le, T.P. Luu, P.T.T. Nguyen, N.H.N. Do, P.K. Le, N. Phan-Thien, X.Y. Goh, H.M. Duong, Functionalized pineapple aerogels for ethylene gas adsorption and nickel (II) ion removal applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104524. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104524>.
- [21] L. Samir, A. Samira, E. Mekatel, N. Djamel, Adsorption of Cr(VI) on *stipa tenacissima* L (Alfa): Characteristics, kinetics and thermodynamic studies, *Sep. Sci. Technol.* 00 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1521833>.
- [22] C. Belabed, A. Abdi, Z. Benabdelghani, G. Rekhila, A. Etxeberria, M. Trari, Photoelectrochemical properties of doped polyaniline: Application to hydrogen photoproduction, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.085>.
- [23] Djilali MA, Mellal M, Mekatel H, Belabed C, Mahieddine A, Boudiaf S, Trari M Synthesis, physical, optical and electrochemical properties of the ilmenite CrFeO<sub>3</sub>:

- Application to photo-reduction of  $\text{Ni}^{2+}$ , *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.134>
- [24] S. Boudiaf, N. Nasrallah, M. Mellal, B. Belhamdi, C. Belabed, M. A. Djilali, M. Trari, Kinetic studies of Congo Red Photodegradation on the hetero-system  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  with a stirred reactor under solar light, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105572>.
- [25] W. Liu, M. Zhang, X. Liu, H. Zhang, J. Jiao, H. Zhu, Z. Zhou, Z. Ren, Preparation of Surface Ion-Imprinted Materials Based on Modified Chitosan for Highly Selective Recognition and Adsorption of Nickel Ions in Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 6033–6042
- [26] C. Wang, R. Yang, H. Wang, Synthesis of ZIF-8/Fly Ash Composite for Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from Aqueous Solutions, *Materials*. 13 (2020) 214
- [27] B. Alyüz, S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Haz. Mat.* 167 (2009) 482–488
- [28] M.N. Siddiqui, I. Ali, M. Asim, B. Chanbasha, Quick removal of nickel metal ions in water using asphalt-based porous carbon, *J. Mol. Liq.* 308 (2020) 113078
- [29] B. Belhamdi, Z. Merzougui, H. Laksaci, C. Belabed, S. Boudiaf, M. Trari, Removal of dissolved organic nitrogen amino acid from aqueous solutions using activated carbon based on date pits, *Water Practice and Technology*. 154 (2020): 1158-1173.
- [30] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaterials: Preparations and Applications, *Coordination Chem. Rev.* 254 (2010) 1117–1134
- [31] C. Li, Y. Yan, Q. Zhang, Z. Zhang, L. Huang, J. Zhang, Y. Xiong, S. Tan, Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from Aqueous Single-Metal Solutions on Graphene Oxide-Chitosan-Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, *Langmuir*. 35 (2019) 4481–4490
- [32] N.K.A. Hamed, M.K. Ahmad, N.H.H. Hairom, A.B. Faridah, M.H. Mamat, A. Mohamed, A.B. Suriani, N. Nafarizal, F.I.M. Fazli, S.M. Mokhtar, W.I.W. Omar, M. Shimomura, Dependence of photocatalysis on electron trapping in Ag-doped flowerlike rutile-phase  $\text{TiO}_2$  film by facile hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020) 147571. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147571>.
- [33] M. Esmaili-Zare, M. Behpour, Influence of deposition parameters on surface morphology and application of  $\text{CuInS}_2$  thin films in solar cell and photocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 16169–16182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.106>.
- [34] S.B. Patil, P.S. Basavarajappa, N. Ganganagappa, M.S. Jyothi, A. V. Raghu, K.R. Reddy, Recent advances in non-metals-doped  $\text{TiO}_2$  nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production,  $\text{CO}_2$  reduction and air purification, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 13022–13039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.164>.

- [35] Y. Lee, M. Cui, J. Choi, J. Kim, Y. Son, J. Khim, Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in real-field soil by an integrated visible-light photocatalysis and solvent migration system with p-n hetero-junction BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 1116–1125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.002>.
- [36] C. Belabed, A. Tab, B. Bellal, B. Belhamdi, N. Benrakaa, M. Trari, High photocatalytic performance for hydrogen production under visible light on the hetero- junction Pani-ZnO nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.165>.
- [37] M. M. Momeni, M. Akbarnia, Photoelectrochemical, photocatalytic and electrochemical hydrogen peroxide production using Fe/S-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes as new visible-light-absorbing photocatalysts, *Applied Physics A.* 127 (2021) 449. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04574-x>.
- [38] C. Belabed, G. Rekhila, M. Doulache, B. Zitouni, M. Trari, Photo-electrochemical characterization of polypyrrol: Application to visible light induced hydrogen production, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.016>.
- [39] Z. Baysal, J. Kirchner, M. Mehne, S. Kureti, Study on the reduction of ilmenite-type FeTiO<sub>3</sub> by H<sub>2</sub>, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 4447–4459. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.266>.
- [40] H. Hayzoun, A. Ouammou, O. Saidi, F. Khalil, L. Bouayyadi, Evaluation de la qualité bactériologique et chimique du Sebou, Maroc (Assessment of the bacteriological and chemical quality of the Sebou River, Morocco), *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2438-2443.
- [41] BENSOUOLA. F, ADJIM. M, BENSALAH. M, L'IMPORTANCE DES EAUX KARSTIQUES DANS L'APPROVISIONNEMENT EN EAU DE LA POPULATION DE TLEMCEN, *Larhyss Journal*, 57-64. 2007. 1112-3680.
- [42] GOUBA. B, SIRIMA. M. H and NAON. B, Caractérisation d'un réseau d'évacuation optimale des eaux usées muni de capteurs électroniques : Cas de la zone industrielle de Kossodo dans la ville d'Ouagadougou au Burkina Faso. *Revue International du Chercheur.* 3. 1. 2022.
- [43] Nadjafi. M, Reyhani. A & Al. Arni. S, Feasibility of Treatment of Refinery Wastewater by a Pilot Scale MF/UF and UF/RO System for Reuse at Boilers and Cooling Towers, *J. Water Chem. Technol*, 40, 167–176, 2018.
- [44] M. Kawai, N. Yamaguchi, M. Nasu, Rapid enumeration of physiologically active bacteria in purified water used in the pharmaceutical manufacturing process, *Journal of Applied Microbiology*, 86, 3, 1999, 496–504.
- [45] Mohammad. A. Al-Ghouti, Maryam. A. Al-Kaabi, Mohammad. Y. Ashfaq, Produced water characteristics, treatment and reuse: A review, Dana Adel Da'na, *Journal of Water Process Engineering*, 28, 2019, 222-239.
- [46] A. Subramani, E. Cryer, L. Liu, S. Lehman, R. Y. Ning, J. G. Jacangelo, Impact of intermediate concentrate softening on feed water recovery of reverse osmosis process

- during treatment of mining contaminated groundwater, *Separation and Purification Technology*, 88, 2012, 138-145.
- [47] H.A.J. Battaerd, N.V. Blesing, B.A. Bolto, A.F.G. Cope, G.K. Stephens, D.E. Weiss, D. Willis, J.C. Worboys, An ion-exchange process with thermal regeneration VIII. Preliminary pilot plant results for the partial demineralisation of brackish waters, *Desalination*, 12, 2, 1973, 217-237.
- [48] S. D. Alexandratos, Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 1, 388–398.
- [49] L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 43, 9, 2009, 2317-2348.
- [50] Y. Lyu, H. Ye, Z. Zhao, J. Tian, L. Chen, Exploring the cost of wastewater treatment in a chemical industrial Park: Model development and application, *Resources, Conservation and Recycling*, 155, 2020, 104663.
- [51] A. Dimoglo, H. Y. Akbulut, F. Cihan & M. Karpuzcu, Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 6, 288–295, 2004.
- [52] K. Rajkumar, M. Muthukumar, R. Sivakumar, Novel approach for the treatment and recycle of wastewater from soya edible oil refinery industry—an economic perspective, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 10, 2010, 752-758.
- [53] Y. Guo, P. S. Qi and Y. Z. Liu, A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 63, 012025.
- [54] D. Pan, Y. Song, C. Liu and Z. Guo, Research Progress on Wastewater Treatment in Food Industry: A Mini-review, *ES Food & Agroforestry*, 2022, 10, 10-23.
- [55] O. Awodele, T. D. Popoola, B. S. Ogbudu, A. Akinyede, H. A. B. Coker, A. Akintonwa, Occupational Hazards and Safety Measures Amongst the Paint Factory Workers in Lagos, Nigeria, *Safety and Health at Work*, 5, 2, 2014, 106-111.
- [56] A. Turner, M. Filella, Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts, *Environment International*, 156, 2021, 106622.
- [57] A. Väyrynen, J. Salminen, Lithium ion battery production, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, 2012, 80-85.
- [58] Zeshan. A, Riffat. N. M & A. Qadir, Heavy metals distribution and risk assessment in soils affected by tannery effluents, *Chemistry and Ecology*, 29, 2013, 8.
- [59] H. Arora, J. R. DeWolfe, R. G. Lee, T. P. Grubb, Evaluation of dissolved air flotation process for water clarification and sludge thickening, *Water Science and Technology*, 31, 3–4, 1995, 137-147.

- [60] Goli. A, Shamiri. A, Khosroyar. S, Talaiekhosrani. A, Sanaye. R, Azizi. K, A review on different aerobic and anaerobic treatment methods in dairy industry wastewater. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 2019, 7(1), 113-41.
- [61] R. J. Wakeman, Separation technologies for sludge dewatering, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 3, 2007, 614-619.
- [62]J. Tang, J. Zhang, L. Ren, Y. Zhou, J. Gao, L. Luo, Y. Yang, Q. Peng, H. Huang, A. Chen, Diagnosis of soil contamination using microbiological indices: A review on heavy metal pollution, *Journal of Environmental Management*, 242, 2019, 121-130.
- [63] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution*, 151, 2, 2008, 362-367.
- [64] S. Mazlani, A. Maarouf, A. rada, M. El Meray and J. C. Pihan, Étude de la contamination par les métaux lourds du champ d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc)Study of heavy metal contamination in spreading Marrakech waste water (Morocco), *Journal of Water Science*, 7, 1994, 55–68.
- [65] M. S. Sankhla, M. Kumari, M. Nandan, R. Kumar, P. Agrawal, Heavy Metals Contamination in Water and Their Hazardous Effect on Human Health-A Review, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 2016, 5 10, 759-766.
- [66] S. S. Sonone, S. Jadhav, M. S. Sankhla, R. Kumar, Water Contamination by Heavy Metals and their Toxic Effect on Aquaculture and Human Health through Food Chain, *Letters in applied NanoBioScience*, 10, 2, 2021, 2148 – 2166.
- [67] M. Mokarram, A. Saber, V. Sheykhi, Effects of heavy metal contamination on river water quality due to release of industrial effluents, *Journal of Cleaner Production*, 277, 2020, 123380.
- [68] Kamran. S, Shafaqat. A, Samra. H, Sana. A, Samar. F, M. B. Shakoor, S. A. Bharwana, H. M. Tauqeer, Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms, *Greener Journal of Environmental Management and Public Safety*, 2 (4), 172-179, 2013.
- [69] A. W. Alharthy, R. D. Zubair, M et al, Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Sci Rep* 11, 17006, 2021.
- [70] Tchounwou. P. B, Yedjou. C. G, Patlolla. A. K, Sutton. D. J, Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: Luch, A. (eds) *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum*, 101, (2012).
- [71] M. JAISHANKAR, T. TSETEN, N. ANBALAGAN, B. B. MATHEW , K. N. BEEREGOWDA, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip Toxicol*, 2014, 7(2), 60–72.
- [72]M.V. Lototskyy, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys, The use of metal hydrides in fuel cell applications, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27, 1, 2017, 3-20.

- [73] L. Setlak, R. Kowalik and T. Lusiak, Practical Use of Composite Materials Used in Military Aircraft, *Materials*, 2021, 14(17), 4812.
- [74] M. S. Al-Khafaji, F. H. Al-Ani & A. F. Ibrahim, Removal of Some Heavy Metals from Industrial Wastewater by Lemnna Minor, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 22, 1077–1082, 2018.
- [75] H. H. Pariser, N. R. Backeberg, O. C. M. Masson, J. C. M. Bedder, Changing nickel and chromium stainless steel markets - a review, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall*, 118, 6, 2018.
- [76] B. K. Reck, D. B. Müller, K. Rostkowski and T. E. Graedel, Anthropogenic Nickel Cycle: Insights into Use, Trade, and Recycling, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 9, 3394–3400.
- [77] R. D. Janani, S. A. Salman, K. P. Priyadharshini, V. Karthik, Effect of composition on the stacking fault energy of copper-nickel alloys using molecular dynamics simulations, 39, 4, 2021, 1796-1800.
- [78] N. Alharthi, E. M. Sherif, H. S. Abdo and S. Zein El Abedin, Effect of Nickel Content on the Corrosion Resistance of Iron-Nickel Alloys in Concentrated Hydrochloric Acid Pickling Solutions, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017.
- [79] A. Thakur, S. Gangopadhyay, State-of-the-art in surface integrity in machining of nickel-based super alloys, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 100, 2016, 25-54.
- [80] F. W. Sunderman, B. Dingle, S. M. Hopfer, Thomas Swift, Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride, *American journal of industrial medicine*, 14, 3, 1988, 257-266.
- [81] P. Dydo, D. Babilas, A. Jakóbi-Kolon, A. Franczak & R. Nycz, Study on the electrolytic nickel concentration from electroplating industry waste, *Separation Science and Technology*, 53, 2018, 8.
- [82] S. Flandrois, J. M. Masson, J. C. Rouillon, Intercalation compounds of graphite with nickel chloride as cathode material for alkaline batteries, *Synthetic Metals*, 3, 3–4, 1981, 195-200.
- [83] A. Nędzarek, A. Tórz, B. Karakiewicz, J. S. Clark, M. Laszczyńska, A. Kaleta, G. Adler, Concentrations of heavy metals (Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb) in coffee, the journal of the polish biochemical society and of the polish academy of sciences, 60, 4, 2013.
- [84] A. M. Ahmed, A. E. Ali, A. H. Ghazy, Adsorption Separation of Nickel from Wastewater by using Olive Stones, *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 2019, 2(1), 79-93.
- [85] L. Spiezia, E. Campello, M. Bon, S. Maggiolo, E. Pelizzaro, P. Simioni, Short-term exposure to high levels of air pollution as a risk factor for acute isolated pulmonary embolism, *Thrombosis Research*, 134, 2, 2014, 259-263.
- [86] H-W. Lee, C. C. Jose, S. Cuddapah, Epithelial-mesenchymal transition: Insights into nickel-induced lung diseases, *Seminars in Cancer Biology*, 76, 2021, 99-109.

- [87] E. Gajewska, M. Wielanek, K. Bergier & M. Skłodowska, Nickel-induced depression of nitrogen assimilation in wheat roots, *Acta Physiologiae Plantarum*, 31, 1291–1300, (2009).
- [88] S. Syurin & D. Vinnikov, Occupational disease predictors in the nickel pyrometallurgical production: a prospective cohort observation, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 17, 21, 2022.
- [89] M. Mahurpawar, EFFECTS OF HEAVY METALS ON HUMAN HEALTH, *International Journal of Research - GRANTHAALAYAH*, 2015.
- [90] L. K. Lu, E. M. Warshaw, C. A. Dunnick, Prevention of Nickel Allergy: The Case for Regulation? *Dermatologic Clinics*, 27, 2, 2009, 155-161.
- [91] S. Siemons, M. Vleugels, H. v. Eijndhoven, Evaluation of Nickel Allergic Reactions to the Essure Micro Insert: Theoretical Risk or Daily Practice? *Journal of Minimally Invasive Gynecology*, 24, 1, 2017, 140-144.
- [92] R. K. Mishra, Fresh Water availability and Its Global challenge, *BRITISH JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY AND ADVANCED STUDIES*, 4, 3, 2023.
- [93] N. Khatri, S. Tyagi, Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas, *Frontiers in Life Science*, 8, 1, 23-39, 2015.
- [94] S. J. Livingstone, Y. Li, A. Rutishauser, R. J. Sanderson, K. Winter, J. A. Mikucki, H. Björnsson, J. S. Bowling, W. Chu, C. F. Dow, H. A. Fricker, M. McMillan, F. S. L. Ng, N. Ross, M. J. Siegert, M. Siegfried & A. J. Sole, Sub glacial lakes and their changing role in a warming climate, *Nature Reviews Earth & Environment*. 3, 106 – 124, 2022.
- [95] H. Long, J. Zou, Y. Liu, Differentiation of rural development driven by industrialization and urbanization in eastern coastal China, *Habitat International*, 33, 4, 2009, 454-462.
- [96] M. Coccia, The Nexus between technological performances of countries and incidence of cancers in society, *Technology in Society*, 42, 2015, 61-70.
- [97] R. R. APPANNAGARI, ENVIRONMENTAL POLLUTION CAUSES AND CONSEQUENCES: A STUDY, *North Asian International Research Journal of Social Science & Humanities*, 3, 8, 2017.
- [98] N. Carrard, T. Foster and J. Willetts, Groundwater as a Source of Drinking Water in Southeast Asia and the Pacific: A Multi-Country Review of Current Reliance and Resource Concerns, *Water*, 2019, 11(8), 1605.
- [99] E. J. Lee, K. J. Schwab, Deficiencies in drinking water distribution systems in developing countries, *J. Water. Health*, 2005, 3 (2), 109–127.
- [100] M. Flörke, E. Kynast, I. Bärlund, S. Eisner, F. Wimmer, J. Alcamo, Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development: A global simulation study, *Global Environmental Change*, 23, 1, 2013, 144-156.

- [101] Akpor. O. B and Ohiobor, G. Onolunose and Olaolu. D.T, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2 (4), 37-43, 2014.
- [102] K. H. Vardhan, P. S. Kumar, R. C. Panda, A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, 290, 2019, 111197.
- [103] K. Gautam, P. Sharma, S. Dwivedi, A. Singh, V. K. Gaur, S. Varjani, J. K. Srivastava, A. Pandey, Jo-Shu Chang, H. H. Ngo, A review on control and abatement of soil pollution by heavy metals: Emphasis on artificial intelligence in recovery of contaminated soil, *Environmental Research*, 225, 2023, 115592.
- [104] S. Pal, F. Banat, A. Almansoori & M. Abu Haija, Review of technologies for biotreatment of refinery wastewaters: progress, challenges and future opportunities, *Environmental Technology Reviews*, 5, 2016, 1.
- [105] G. Saxena, D. Purchase & R. N. Bharagava, Environmental Hazards and Toxicity Profile of Organic and Inorganic Pollutants of Tannery Wastewater and Bioremediation Approaches, *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, 381–398.
- [106] A. Sonune, R. Ghate, Developments in wastewater treatment methods, *Desalination*, 167, 2004, 55-63.
- [107] J. N. Okereke, O. I. Ogidi and K. O. Obasi, Environmental and Health Impact of Industrial Wastewater Effluents in Nigeria - A Review, *International Journal of Advanced Research in Biological Sciences*, 3, 6, 2016.
- [108] A. M. Hamdan, H. Abd-El-Mageed & N. Ghanem, Biological treatment of hazardous heavy metals by *Streptomyces rochei* ANH for sustainable water management in agriculture, *Scientific Reports*, 11, 9314, 2021.
- [109] A. Singh, D. B. Pal, A. Mohammad, A. Alhazmi, S. Haque, T. Yoon, N. Srivastava, V. K. Gupta, Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight, *Bioresource Technology*, 343, 2022, 126154.
- [110] N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed & D. U. Lawal, Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *npj Clean Water*, 4, 36, 2021.
- [111] Y. L. Pang, A. Z. Abdullah, Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review, *clean soil air water*, 41, 8, 2013, 751-764.
- [112] H. Suty, C. De Traversay, M. Cost, Applications of advanced oxidation processes: present and future, *Water Sci Technol*, 2004, 49 (4), 227–233.
- [113] Y. Deng & R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports*, 1, 167–176, 2015.
- [114] M. Horáková, Š. Klementová, P. Kříž, S. K. Balakrishna, P. Špatenka, O. Golovko, P. Hájková, P. Exnar, The synergistic effect

- of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds, *Surface and Coatings Technology*, 241, 2014, 154-158.
- [115] Y. Wang, P. Zhou, Q. Wang, X. Huo, X. Huang, Q. Ye, H. Xu, G. Zhou, Y. Liu, J. Zhang, Fullerol mediated enhancement of chloramphenicol degradation in Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system by accelerating Fe(III)/Fe(II) cycle via a non-photochemical pathway, *Chemical Engineering Journal*, 402, 2020, 126176.
- [116] M. Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, R. Haseneder, Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Management*, 21, 1, 2001, 41-47.
- [117] X. Gao and X. Meng, Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review, *Processes*, 2021, 9(10), 1729.
- [118] M. B. Tahir, H. Kiran & T. Iqbal, The detoxification of heavy metals from aqueous environment using nano-photocatalysis approach: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 10515–10528, 2019.
- [119] S. Pandey, K. K. Mandari, J. Kim, M. Kang, E. Fosso-Kankeu, Recent Advancement in Visible-Light-Responsive Photocatalysts in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Technology, *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Chapter 6.
- [120] J. A. G-Cardenas, B. E-García, A. Agüera, J. A. S-Pérez and F. M-Agugliaro, Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2020, 17(1), 170.
- [121] A. Romeiro, M. E. Azenha, M. Canle, V. H. N. Rodrigues, J. P. Da Silva, H. D. Burrows, Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes, *chemistry select*, 3, 39, 24, 2018, 10915-10924.
- [122] M. K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308, 2017, 438-462.
- [123] S. M-Ghnimi, N. F-Srasra, Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays, *Applied Clay Science*, 179, 2019, 105151.
- [124] M. Najafi, Y. Yousefi, A. A. Rafati, Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel, *Separation and Purification Technology*, 85, 2012, 193-205.
- [125] M. E. Mahmoud, I. M. M. Kenawy, M. M. A. H. Hafez, R. R. Lashein, Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidene propylamine ion exchanger, *Desalination*, 250, 1, 2010, 62-70.
- [126] L. Velarde, M. S. Nabavi, E. Escalera, M-L. Antti, F. Akhtar, Adsorption of heavy metals on natural zeolites : A review, *Chemosphere*, 328, 2023, 138508.

- [127] M. Hong, L. Yu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Chen, L. Dong, Q. Zan, R. Li, Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture, *Chemical Engineering Journal*, 359, 2019, 363-372.
- [128] N. Sankararamkrishnan, M. Jaiswal, N. Verma, Composite nanofloral clusters of carbon nanotubes and activated alumina: An efficient sorbent for heavy metal removal, *Chemical Engineering Journal*, 235, 2014, 1-9.
- [129] S. Jadoun, J. P. Fuentes, B. F. Urbano, J. Yáñez, A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 1, 2023, 109226.
- [130] R. Bagtache, S. Zahra, A. Abdi, M. Trari, Characterization of  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  Prepared by Nitrate Route: Application to  $\text{Ni}^{2+}$  reduction under visible light, *J Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 400, (2020), 112728.
- [131] M. M. Kaci, N. Nasrallah, M. Kebir, A. Guernanou, R. Soukeur, M. Trari, Synthesis, physical and electrochemical properties of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ : application to photocatalytic  $\text{Ni}^{2+}$  reduction, *Research on Chemical Intermediates*. 10.1007/s11164-020-04371-w.
- [132] M. Fedailaine, S. Berkani, M. Trari,  $\text{Ni}^{2+}$  reduction under solar irradiation over  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  /  $\text{TiO}_2$  catalysts, 32, (2016), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0054-1>.
- [133] Chergui. A, Madjene, F, Trari, M and al, Nickel removal by biosorption onto medlar male flowers coupled with photocatalysis on the spinel  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . *J Environ Health Sci Engineer* 12, 13, (2014). <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-13>.
- [134] Amina I.Ghoneim, Atsunori. Matsuda, W. K.Tanc, Structural, Thermal and Electrochemical studies of Sm substituted  $\text{CrFeO}_3$  Nano-Pervoskites, *J. of Alloys and Compounds*. 870 (2021) 159420. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159420>.
- [135] S. M. Khetre, A novel nanocoralloids  $\text{CrFeO}_3$  nanoparticle: synthesis, electrical property and wettability, *J Mater Sci: Mater Electron*. 24 (2013) 1213–1219. DOI 10.1007/s10854-012-0908-1.
- [136] Serra Kocabas, Asude Cetin, Ahmet M. Önal, Emren Nalbant Esenturk, Chromium substituted iron oxide nanowires as affordable electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *J Nanopart Res.* (2019) 21:143. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4591-5>.
- [137] Bazrafshan AA, Hajati S, Ghaedi M, Asfaram A, Synthesis and characterization of antibacterial chromium iron oxide nanoparticle-loaded activated carbon for ultrasound-assisted wastewater treatment, *Appl Organometal Chem*. 32 (2018) e3981. <https://doi.org/10.1002/aoc.3981>.
- [138] R. Wu, J. Sun, X. Ma, E. Bao, X. Du, C. Xu, H. Chen, Uniform  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  porous nanoflakes and nanowires with superior electrochemical performance for asymmetric supercapacitors, *J. of Alloys and Compounds*. 884, (2021), 161087
- [139] H. Wang, P. Guo, T. Zhou, X. Wu, M. Zeng, Investigation of  $\text{TiO}_2$  surface-coating modification of  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  nanorods anode material, *Materials Letters*. 282, (2021), 128681.

- [140] S. Halder, K. Hoque, T. C. Paul, G. G. Biswas, Md. A. R. Sarker, S.M. N. Mamun, Md. E. Hossain, Impact of Cr substitution on the structural, morphological, dielectric, and electrical properties of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized via solid-state reaction route, *Results in Surfaces and Interfaces*. 5, (2021), 100028.
- [141] L. Ai, Z. Wang, J. Ding, P. Zhu, B. Li, F. Yu, X. Duan, Facile synthesis and cation distribution of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres as anode material for lithium ion batteries, *Vacuum*. 192, (2021), 110448.
- [142] H. Wang, N. Mi, S. Sun, W. Zhang, S. Yao, Oxygen vacancies enhancing capacitance of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for high performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*. 869, (2021), 159294.
- [143] Z. Zhu, R. Zhang, J. Lin, K. Zhang, N. Li, C. Zhao, G. Chen, C. Zhao, Ni,Zn-codoped MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes for aqueous asymmetric supercapacitor and rechargeable Zn battery, *Journal of Power Sources*. 437, (2019), 226941.
- [144] M. M. Ghaziani, J. Mazloom, F. E. Ghodsi, Electrospun MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as an efficient electrode material for pseudocapacitor applications: Effect of calcination temperature on electrochemical performance, *J. P. C. Solids*. 152, (2021), 109981.
- [145] C. Zhao, J. Zhu, Y. Jiang, F. Gao, L. Xie, L. Chen, Facile synthesis of spinel MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitors, *Materials Letters*. 271, (2020), 127799.
- [146] Y. Wang, X. Ma, S. Li, J. Sun, Y. Zhang, H. Chen, C. Xu, Facile solvothermal synthesis of novel MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> twinned-hemispheres for high performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*. 818, (2020), 152905.
- [147] X. Wu, Y. Bai, M. Zeng, J. Li, Novel secondary assembled porous MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for high-performance lithium storage, *Materials Letters*. 240, (2019), 225-228.
- [148] S. Yan, X. R. F. Zhang, K. Huang, X. Feng, P. Xing, Comparative study of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and methylene blue adsorption on spherical waste solid-based geopolymer adsorbents enhanced with carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*. 284, (2022), 120-234.
- [149] H. Yue, Z. Shang, P. Xu, D. F. X. Li, Preparation of EDTA modified chitooligosaccharide/sodium alginate/Ca<sup>2+</sup> physical double network hydrogel by using of high-salinity oilfield produced water for adsorption of Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>, *Separation and Purification Technology*. 280, (2022), 119-767.
- [150] N. F. Campos, G. A. J. C. Guedes, L. P. S. Oliveira, B. M. V. G. Deivson, C. S. Salesb, J. M.R-Díazcde, C. M. B. M. Barbosaa, M. M. M. B. Duarte, Competitive adsorption between Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8, (2020), 104-232.
- [151] M-J. Jorge, M-C.Nilson, H. R. Aracely, F. M-Martínez, Data on the removal of metals (Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution by adsorption using magnetite particles from electrochemical synthesis, *Data in Brief*. (2019), 103-956.

- [152] S. Saoiabi, S. Latifi, A. Gouza, L. El Hammari, O. Boukra, A. Saoiabi, Elimination of heavy metal  $\text{Ni}^{2+}$  from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent, *Materials Today: Proceedings*.
- [153] S. P. Jelen, R. S. Trifunović, D. Adamović, I. M. Mirjan, V. Miloradov, M. T. Sekulić, Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous wastes, *Journal of Environmental Management*. 184, (2016), 297-306.
- [154] I. Ahmad, W. A. Siddiqui, T. Ahmad, V. U. Siddiqui, Synthesis and characterization of molecularly imprinted ferrite ( $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanomaterials for the removal of nickel ( $\text{Ni}^{2+}$  ions) from aqueous solution, *Journal of Materials Research and Technology*. 8, (2019), 1400-1411.
- [155] A. I. Ivanets, V. Srivastav, M. Y. Roshchina, M. Sillanpää, V. G. Prozorovich, V. V. Pankov, Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution, *Ceramics International*. 441, (2018), 9097-9104.
- [156] N.L. Okamoto, K. Shimokawa, H. Tanimura, T. Ichitsubo, Feasible transformation of  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  from spinel to defect rocksalt structure under electron irradiation, *Scripta Materialia*. 167 (2019) 26-30
- [157] H. Wang, P. Guo, T. Zhou, X. Wu, M. Zeng, Investigation of  $\text{TiO}_2$  surface-coating modification of  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  nanorods anode material, *Mat. Lett.* 282 (2021) 128681
- [158] C. Zhao, J. Zhu, Y. Jiang, F. Gao, L. Xie, L. Chen, Facile synthesis of spinel  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitors, *Mat. Lett.* 271 (2020) 127799
- [159] K. Ch Das, S.S. Dhar, Rapid catalytic degradation of malachite green by  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *J. Alloys. Compounds*. 828 (2020) 154462
- [160] J. Liu, H. Liang, Y. Zhang, G. Wu, H. Wu, Facile synthesis of ellipsoid-like  $\text{MgCo}_2\text{O}_4 / \text{Co}_3\text{O}_4$  composites for strong wideband microwave absorption application, *Composites Part B*. 176 (2019) 107240
- [161] S. G. Krishnan, A. Arulraj, M. Khalid, M. V. Reddy, R. Jose, Energy storage in metal cobaltite electrodes: Opportunities & challenges in magnesium cobalt oxide, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 141 (2021) 110-798
- [162] B. Jansi Rani, R. Yuvakkumar, G. Ravi, S.I. Hong, Dhayalan Velauthapillai, Ramesh K. Guduru, M. Thambidurai, Cuong Dang, Wedad A. Al-onazi, Amal M. Al-Mohaimed, Electrochemical water splitting exploration of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  cobaltites, *New J. Chem.* (2020)
- [163] J. Zhou, Y. Huang, X. Cao, B. Ouyang, W. Sun, C. Tan, Y. Zhang, Q. Ma, S. Liang, Q. Yan, and H. Zhang, Two-dimensional  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheet-coated threedimensional graphene networks for high-rate, longcycle-life supercapacitors, *J. Name*. 00 (2014) 1-3

- [164] N.R. Bourestan, A. Nematollahzadeh, A.P. Jadid, H. Basharnavaz, Chromium removal from water using granular ferric hydroxide adsorbents: An in-depth adsorption investigation and the optimization, *Chem. Phys. Lett.* 748 (2020) 137395
- [165] Y. Kotani, R. Ise, K. Ishii, T. Mandai, Y. Oaki, S. Yagi, H. Imai, Enhanced electrochemical properties of  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  mesocrystals as a positive electrode active material for Mg batteries, *J. of Alloys and Compounds.* 739 (2018) 793-798
- [166] N. Hu, W. H. Gong, L. Huang and P. K. Shen, Ultrahigh energy density asymmetric electrochemical capacitors based on flower-like  $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  nanobundle arrays and stereotaxically constricted graphene, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7,1273
- [167] Y. Wei, X. Ren, H. Ma, X. Sun, Y. Zhang, X. Kuang, T. Yan, H. Ju, D. Wu and Q. Wei,  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  derived  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods array: a high-efficiency 1D electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction, *J. Name.* 00 (2013) 1-3
- [168] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. RmHos, F. J. Berry, Characterization of the Nickel Cobaltite,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , Prepared by Several Methods: An DRX, XANES, EXAFS, and XPS Study, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 74-81
- [169] M. Gao, X. Lu, M Chi, S. Chen and C. Wang, Fabrication of oxidase-like hollow  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  nanofibers and their sensitive colorimetric detection of sulfite and L-cysteine, *Inorg. Chem. Front.* 2017
- [170] M. Elhadj, A. Samira, T. Mohamed, F. Djawad, A. Asma & N. Djamel, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies, *Sep. Sci. Tech.* (2019)
- [171] Konicki, W. Aleksandrak, M. Mijowska, E, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide, *Chem Eng. Res. Design.* 123 (2017) 35-49
- [172] S. Lazarevic, I. Jankovic, C. astvan, V. Djokic, Z. Radovanovic, D. Janackovic, R. Petrovic, Iron-Modified Sepiolite for  $\text{Ni}^{2+}$  Sorption from Aqueous Solution: An Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study, *J. Chem. Eng.* 55 (2010) 5681-5689
- [173] C. Belabed, A. Tab, B. Bellal, B. Belhamdi, N. Benrakaa, M. Trari, High photocatalytic performance for hydrogen production under visible light on the hetero-junction  $\text{Pani-ZnO}$  nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.165>.
- [174] F. Moulai, O. Fellahi, B. Messaoudi, T. Hadjersi, L. Zerroual, Electrodeposition of nanostructured  $\gamma\text{-MnO}_2$  film for photodegradation of Rhodamine B, *Ionics (Kiel)*. 24 (2018) 2099-2109.
- [175] M. Fedailaine, S. Berkani, M. Trari,  $\text{Ni}^{2+}$  reduction under solar irradiation over  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 / \text{TiO}_2$  catalysts, 32 (2016) 1-7. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0054-1>.
- [176] H. Mekatel, S. Amokrane, B. Bellal, M. Trari, D. Nibou, s, *Chem. Eng. J.* 200-202 (2012) 611-618. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.121>.

# **Annexe**

# Annexe I : Adsorption

## Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration (pour les liquides) ou de la pression (pour les gaz) de l'adsorbat à l'équilibre. Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures.

**La forme H**, dite de haute affinité,

**La forme L**, dite de Langmuir,

**La forme C**, dite de partition constante,

**La forme S**, dite sigmoïdale.

### **a) Classification des isothermes pour un adsorbat liquide**

Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées, ils ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes : la forme de l'isotherme ; l'existence de paliers sur les isothermes ; le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire) et l'orientation des molécules adsorbées.

Plusieurs auteurs, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes : Les formes L et H sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

### 1) Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés.

Ce type Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

### 1) Isotherme de type L

Les isothermes de la classe L, à faible concentration de l'adsorbat en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

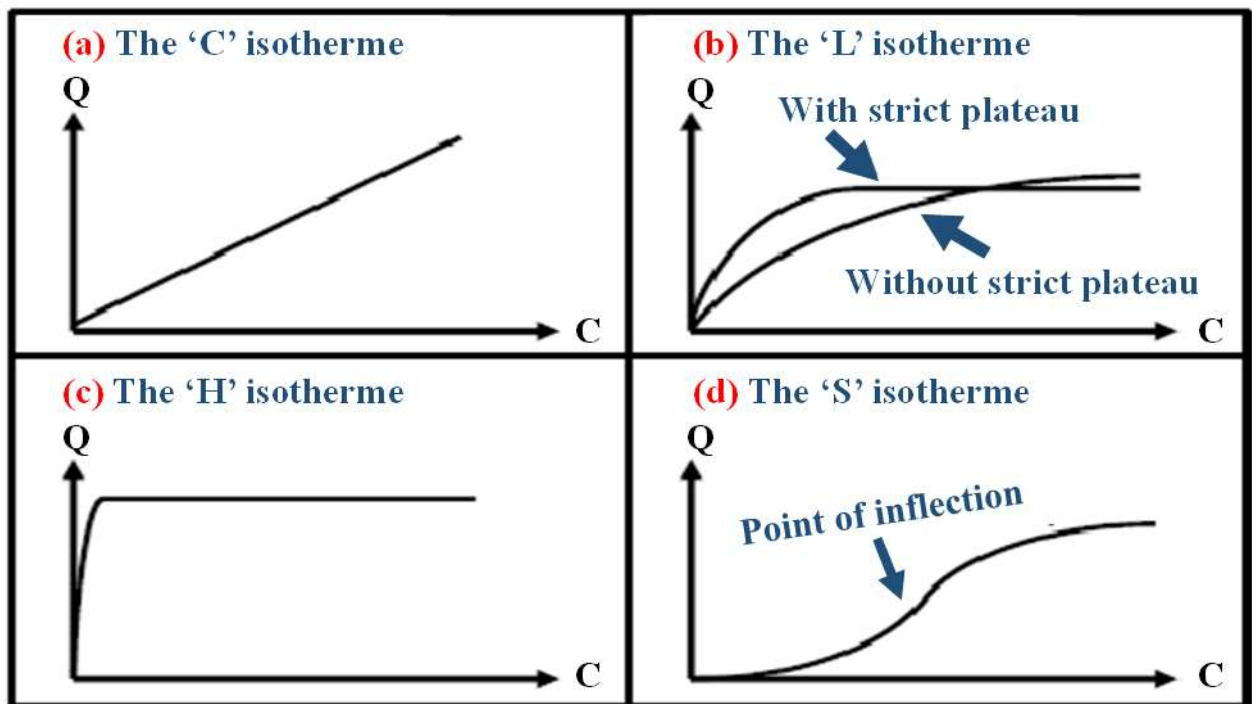


Figure I. 1 : Les quatre types d'isothermes

### 2) Isotherme de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme du type L, où la pente initiale est très élevée. La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

### 3) Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption, ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. Pour décrire l'adsorption des métaux lourds, un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, nous présenterons uniquement les modèles les plus courants tels que ceux de **Langmuir**, **Freundlich**, **Temkin** et **Dubin-Radushkevich**.

#### Les modèles d'isothermes d'adsorption

L'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle a lieu ( $C_e$ ).

Il s'agit de la relation  $q_e = f(C_e)$ , que l'on appelle isotherme. La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (1)$$

Avec :

X : la masse adsorbée à l'équilibre (mg),

m : la masse d'adsorbant (g).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et la concentration finale  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Avec :

V : le volume de la solution (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

#### **a) Le modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1916, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre eux.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche mono-moléculaire.
- L'énergie d'adsorption est constante.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Avec :

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  : la capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

$b$  : la constante de Langmuir (L/g) ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions ( $R_L$ ), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4)$$

D'où :

- $0 < R_L < 1$  : les conditions d'adsorption sont favorables,
- $R_L > 1$  : les conditions sont défavorables,
- $R_L = 0$  : linéaire pour  $R_L = 1$  et irréversible.

#### **b) Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. La forme la plus courante est donnée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

D'où :

$K_F$  (mg/g) (L/g)<sup>1/n</sup> : est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ).

La constante adimensionnelle ( $n$ ) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Il est généralement admis que de faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ).

### c) Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) suppose une décroissance linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) de la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche en fonction du taux de recouvrement.

Le modèle de Temkin est donné par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln } K_F + \frac{RT}{b_T} \text{Ln } C_e \quad (6)$$

D'où :

$q_e$  : (mg/g) : la capacité d'adsorption à l'équilibre

$C_e$  : (mg/L) : la concentration d'adsorbant à l'équilibre.

$T$  : est la température absolue (K),

$R$  : est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

$K_F$  (L/mg) : la constante de Temkin tel que  $K_F$  est une constante d'adsorption

$B$  (J/mol) : est une variation de l'énergie d'adsorption.

Si l'équation de Temkin est vérifiée,  $K_F$  et  $B$  sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de ( $q_e$ ) en fonction de  $\text{Ln } C_e$ , respectivement.

### d) Modèle de Dubinin-Redushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Redushkevich est inspiré du modèle de Dubinin-Polanyi.

L'isotherme de Dubinin-Redushkevich est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } q_s - B \varepsilon^2 \quad (7)$$

Avec :

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  : la capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg/g) ;

$B$  : constante liée à l'énergie d'adsorption ;

$\varepsilon$  : potentiel de Polanyi ;

$C_s$  : la solubilité du soluté.

Le tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln (C_s/C_e)^2$ , nous permet d'obtenir la valeur de la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  et l'énergie d'adsorption  $E$ .

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption ( $E$ ) calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D–R) fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés.

- $E < 8$  kJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption.
- $8 < E < 16$  kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16$  kJ/mol : l'adsorption est dominée par la diffusion intra particule.

### **Cinétique d'adsorption :**

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont expliqués ci-dessous :

#### **a) Modèle du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)**

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ), et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La loi de vitesse d'une réaction du pseudo-premier ordre est exprimée par la relation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (8)$$

D'où :

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g),

$t$  : temps (min),

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### **b) Modèle du pseudo second ordre (modèle de Ho et Mckay)**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant.

Le modèle du pseudo seconde ordre est représenté par la formule suivante :

$$t/q_t = t/k_2q_e^2 + t/q_e \quad (9)$$

Avec :

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g),

$t$  : temps (min),

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mg min)

### **Etude thermodynamique de l'adsorption**

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimie-sorption de la physisorption.

Dans le cas d'une réaction d'adsorption, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

Avec :

$\Delta G^0$  : la variation de l'énergie de Gibbs (kJ/mol) ;

$\Delta H^0$  : la variation d'enthalpie (kJ/mol) ;

$\Delta S^0$  : la variation d'entropie (J/mol K).

L'énergie de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), est composée de deux termes :

- Le premier c'est la variation d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante,
- Le second qui est la variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

D'autre part, la variation d'énergie libre de Gibbs est donnée à l'aide de la relation de Van'tHoff par l'équation suivante :

$$\ln K_c = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (11)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ;

T : température absolue (K) ;

$K_c$  : constante thermodynamique de distribution d'adsorption, elle est calculée par la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (12)$$

D'où :

$C_0$  (mg/L) : est la concentration en phase adsorbant à l'équilibre,

$C_e$  (mg/L) : est la concentration d'équilibre en solution.

La valeur de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  est calculée à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ .

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que  $(\Delta G^0)$  soit négatif.

En règle générale, pour la physisorption est comprise entre (-20 et 0 kJ/mol), cependant, pour une chimie-sorption la variation d'énergie libre est comprise dans une gamme de (-400 à -80 kJ/mol).

# Annexe II : L'étude Optique

## Constantes optiques

Dans les applications optiques et photoniques, le coefficient d'extinction ( $k$ ) et l'indice de réfraction ( $n$ ) sont deux paramètres clés, qui expliquent la polarisabilité électronique des ions dans les oxydes et le champ local.

Les deux coefficients sont évalués à partir de la mesure de réflectance diffuse où l'indice de réfraction complexe ( $\hat{n}$ ) est exprimé par la relation :

$$\hat{n} = n(\lambda) + i k(\lambda) \quad (1)$$

$n$  : Partie réelle,

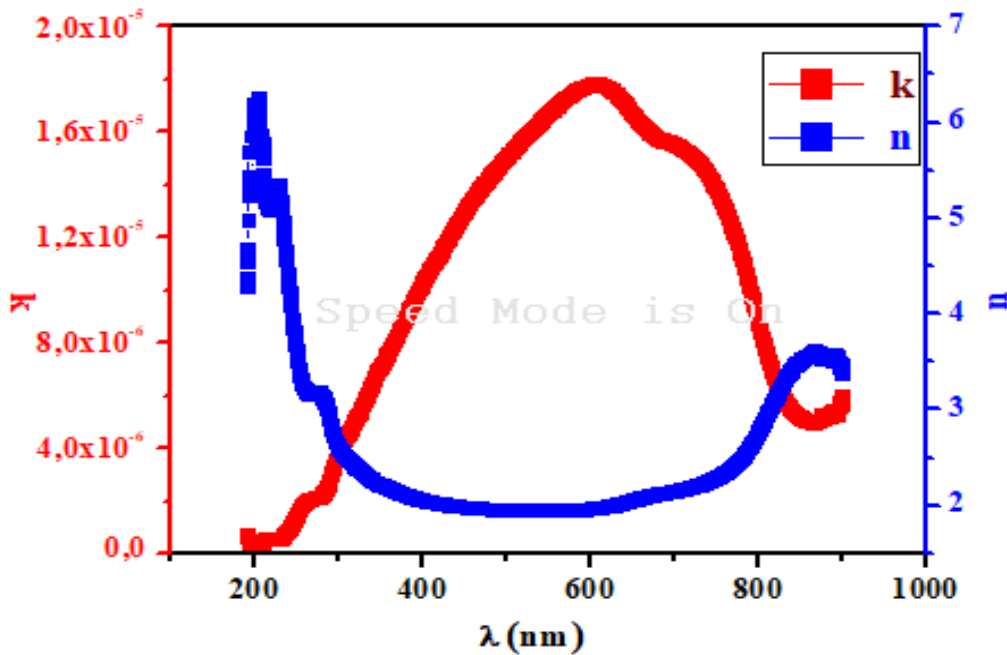
$k$  : Partie imaginaire.

Calculées à partir de la formule :

$$n(\lambda) = \frac{(1+R(\lambda)) + \sqrt{4R(\lambda) - (1-R(\lambda))^2 k(\lambda)^2}}{1-R(\lambda)} \quad (2)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3)$$

La (**Figure 1**) illustre la variation de  $n$  et  $k$  en fonction de  $\lambda$ .



**Figure .1.** Les indices de réfraction ( $n$ ) et d'extinction ( $k$ ) de  $\text{CrFeO}_3$

A première vue,  $k$  augmente fortement dans le domaine (300 - 600 nm), tandis que le coefficient ( $n$ ) reste quasi constant ( $\sim 2$ ) dans le domaine UVA – visible (300 - 750 nm) et cela montre que la fraction de la lumière est fortement réduite. Le coefficient  $k$  diminue tandis que  $n$  augmente au-dessus de 600 nm et cela indique que les paires électrons / trou ( $e^-/h^+$ ) contribuent aux processus photovoltaïques et photo-catalytiques lors d'une irradiation visible où  $\text{CrFeO}_3$  a une faible perte diélectrique.

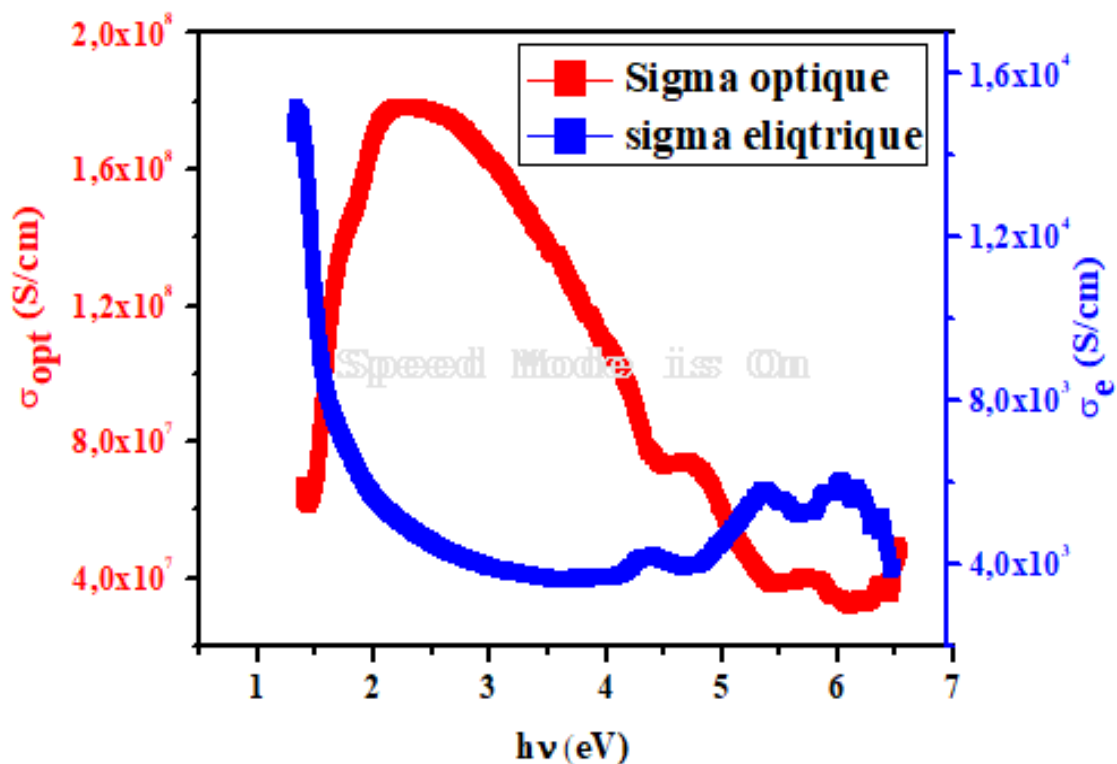
### Etude diélectrique

Les conductivités électrique ( $\sigma_e$ ) et optique ( $\sigma_{opt}$ ) de  $\text{CrFeO}_3$  sont calculées à partir des équations

$$\sigma_e = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha} \quad (4)$$

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n C}{4\pi} \quad (5)$$

La **Figure. 2.** montre la variation de  $\sigma_{opt}$  et  $\sigma_e$  en fonction de ( $h\nu$ ).



**Figure. 2.** La variation des optiques ( $\sigma_{opt}$ ) et électriques ( $\sigma_e$ ) en fonction de  $h\nu$

$\sigma_{opt}$  augmente légèrement jusqu'à 1 eV, après quoi il augmente considérablement. Les valeurs les plus élevées sont

( $\sigma_e$ ) diminue avec  $h\nu$ , indiquant que la conduction photonique est le mécanisme principal, plutôt que le mécanisme électrique. Les courbes d'intersection  $\sigma_{opt}$  et  $\sigma_e$  donnent la valeur de l'écart ( $E_g \sim 1,65\text{eV}$ ).

Le temps de relaxation diélectrique en fonction de  $h\nu$  Insérer :  $\epsilon_r$  vs.  $\lambda^2$ .

L'interaction photon/électron est décrite par le constant diélectrique complexe ( $\epsilon$ ) :

$$\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_i \quad (6)$$

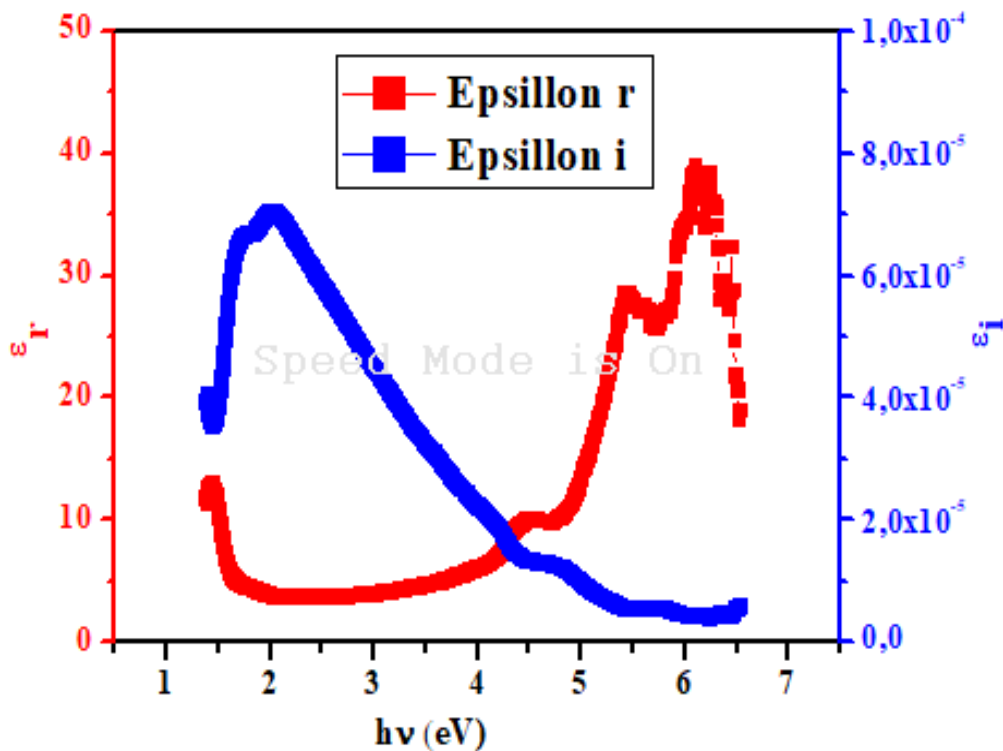
$\epsilon_r$  : Partie diélectrique réelle

$\epsilon_i$  : Partie diélectrique complexe, Chacune dépendant des coefficients  $n$  et  $k$  :

$$\epsilon_r = n^2 + k^2 \quad (7)$$

$$\epsilon_i = 2 n k \quad (8)$$

La variation de  $\epsilon$  avec  $h\nu$  est représentée sur la **Figure. 3**.



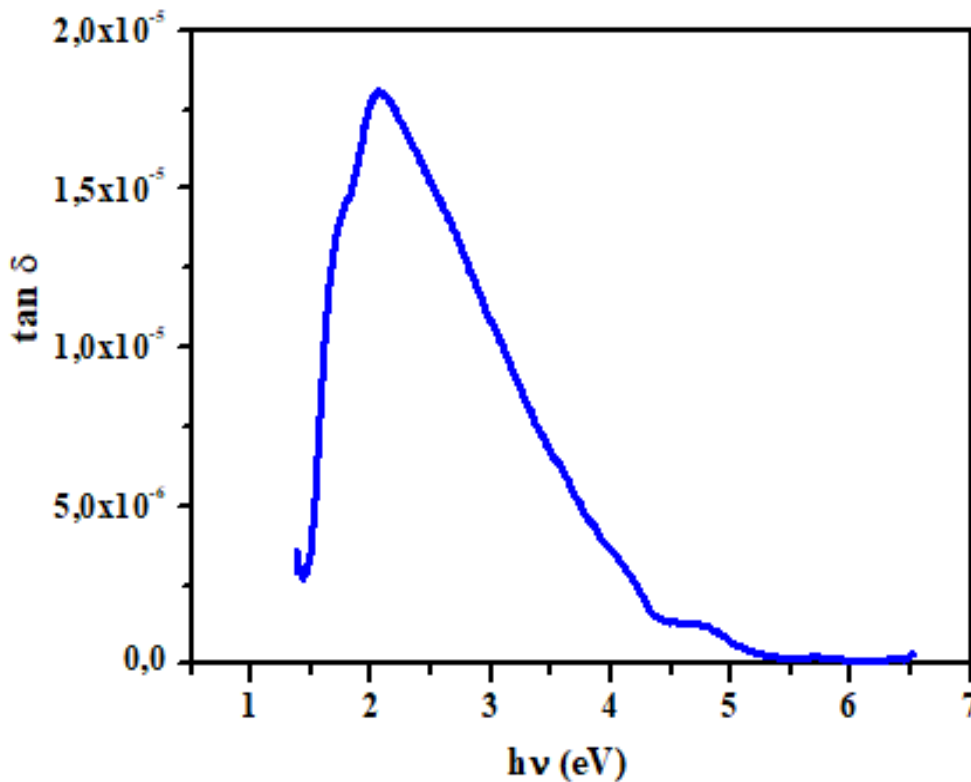
**Figure. 3.** L'extrapolation diélectrique de la droite entre les parties réelle et imaginaire

Des valeurs élevées sont enregistrées dans la plage infrarouge proche et diminuent dans la région visible. Cela peut être dû à la polarisabilité de  $\text{CrFeO}_3$ , un comportement conforme aux exigences photo-catalytiques de l'oxyde.

En effet, la photo-catalyse hétérogène est dépendante des effets d'antagonisme entre la formation de ( $e^-/h^+$ ) et leur recombinaison, cette dualité est à l'origine de la restriction des rendements de conversion, et du facteur de dissipation ( $\tan \delta$ ) qui permet de localiser le domaine photonique :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} \quad (9)$$

( $\tan \delta$ ) diminue fortement entre 2,2 et 5 eV, indiquant que cette région énergétique n'est pas appropriée pour les applications optoélectroniques (**Figure. 4.**).

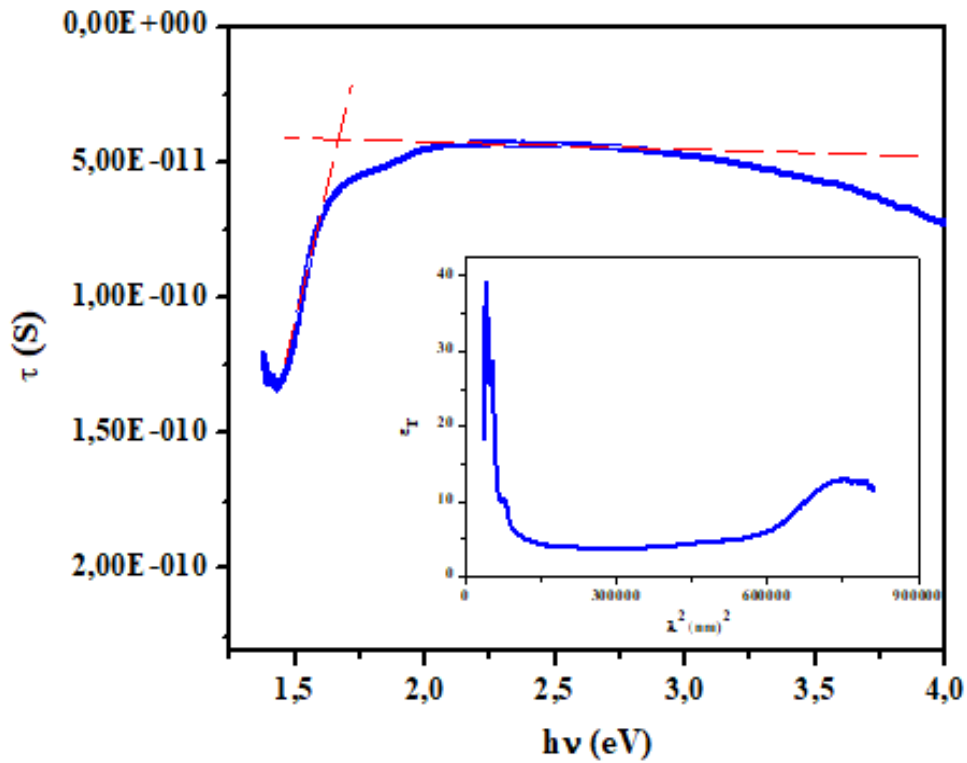


**Figure. 4.** Le tracé  $\tan (\delta)$  en fonction de  $h\nu$

En revanche, sous lumière visible,  $\tan \delta$  augmente significativement et devient un facteur prédominant, la photo activation du matériau se produit en même temps que la formation et le transport des porteurs de charges. Le temps de relaxation diélectrique ( $\tau$ ) est donné par la relation :

$$\tau = \left| \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_r}{\omega \varepsilon_i} \right| \quad (10)$$

Où ( $\epsilon_{\infty} = 18$ ) est la plus petite constante diélectrique de  $\text{CrFeO}_3$ , déduite de la plus petite valeur de  $\epsilon_r$  par extrapolation à zéro- $\lambda$  (encadré **Figure. 5.**) ; (**La Figure. 5.**) montre la variation de  $\tau$  avec  $h\nu$ .



**Figure. 5.** Enregistrées entre 2,2 et 3 eV mais près de la région UV,  $\sigma_{\text{opt}}$  diminue et confirme les bonnes propriétés optiques de  $\text{CrFeO}_3$ .

L'absorption bande à bande a été évaluée par les points de croisement entre la tangente des valeurs supérieure et inférieure de  $\tau$  à l'axe des abscisses, elle correspond au gap optique de  $\text{CrFeO}_3$  (1,66 eV) et est proche de celle calculée à partir du réflectance diffuse (1,65 eV).

# Annexe III : la publie de photo- réduction de Ni<sup>2+</sup>

La première page de la Publie dans INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN.



## Synthesis, physical, optical and electrochemical properties of the ilmenite CrFeO<sub>3</sub>: Application to photo-reduction of Ni<sup>2+</sup>

M.A. Djilali <sup>a,b,\*</sup>, M. Mellal <sup>a</sup>, H. Mekatel <sup>b,\*\*</sup>, C. Belabed <sup>c,\*\*\*</sup>,  
A. Mahieddine <sup>d</sup>, S. Boudiaf <sup>e,a</sup>, M. Trari <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Recovery and Recycling of Matter for Sustainable Development, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Transfer Phenomena, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

<sup>c</sup> Laboratory of Materials Physic, Faculty of Physics, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

<sup>d</sup> Laboratory of Electrochemistry-Corrosion, Metallurgy and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, USTHB, BP 32, 16111, Algiers, Algeria

<sup>e</sup> Laboratory of Reaction Engineering, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

<sup>f</sup> Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry, USTHB, BP 32, Algiers,

# Annexe IV : la Publie de l'adsorption de Ni<sup>2+</sup>

La première page de la Publie dans le Journal of Alloys and Compounds.



Research Article

Synthesis and characterization of MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Application to removal of Ni<sup>2+</sup> in aqueous solution by adsorption



M.A. Djilali<sup>a,b,\*</sup>, H. Mekatel<sup>b</sup>, M. Mellal<sup>a</sup>, M. Trari<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Valorization and Recycling of the Material for Sustainable Development, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory of Transfer Phenomena, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria

<sup>c</sup>Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria