

N° d'ordre : 35 /2023-D/ G.P

République Algérienne Démocratique 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 Génie Des Procédés



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur

En : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

Par : M^{elle} Rachida MENDIL

Thème

**Étude Cinétique, Hydrodynamique et Modélisation de la
Dépollution d'une Eau Usée par Différents Procédés**

Soutenue publiquement le 12/07/2023, devant le jury composé de :

M ^{me} N.YEDDOU	Professeur à l'USTHB	Présidente
M ^r N. NASRALLAH	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M ^r K. LOUHAB	Professeur à l'UMBB	Examinateur
M ^{me} S. BOUAFIA	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M ^r D.CHEBLI	Professeur à l'université de Sétif	Examinateur
M ^{me} H.ZEMMOURI	Professeur à l'ESSA Alger	Examinatrice
M ^{me} N.CHEKIR	Maitre de conférences /A à l'USTHB	Invitée

DEDICACES

A mes chers parents

A ma Sœur et à mes Frères

A ma défunte grand-mère

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

R.Mendil

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit de thèse présente un ensemble de travaux qui ont été accomplis au sein de l'équipe N°6 du laboratoire de génie de la réaction USTHB. Ainsi, Je tiens à remercier et à exprimer ma gratitude à Monsieur NASRALLAH Nouredine Professeur à l'USTHB, mon Directeur de thèse, de m'avoir proposée cette thématique et également de m'avoir accueillie dans son équipe et pour ses précieux conseils judicieux et son encouragement qui m'a aidée tout au long de mon parcours, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour la pertinence de ses remarques et réflexions qui m'a apportée une véritable contribution au perfectionnement de mes travaux. J'exprime ma reconnaissance en ses qualités scientifiques, confiance et ses valeurs humaines. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sincère gratitude et mon profond respect.

Je remercie Madame le Professeur YEDDOO Nacera d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également les membres de jury les Professeurs BOUAFIA Souad, ZEMMOURI Hassiba, CHEBLI Derradji, LOUHEB Karim et CHEKIR Nadia de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je voudrais terminer en adressant mes plus chaleureux remerciements à ma famille pour leur confiance et leur amour. Merci à mes parents d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir poussé et soutenu dans tous mes choix.

Avant-propos

Cette thèse a été proposée et réalisée au Laboratoire de Génie de la Réaction (LGR) de la Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés (USTHB).

Une partie des résultats présentés dans ce manuscrit a fait l'objet de trois publications internationales.

Publications scientifiques

1- Fibers and Polymers

Rachida Mendil, Nouredine Nasrallah: Zn-Fe Layered Double Hydroxides Synthesized by Three (03) Methods of Coprecipitation: Application to the removal of cochineal red dye from aqueous solution. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0988-8>.

2- Journal of chemical research

Rachida Mendil, Nouredine Nasrallah: Effect of the synthesis pH, the nature of the divalent cations and the metal salt concentration on the formation of layered double hydroxides for removal of Cochineal Red A dye from aqueous solutions.

DOI: 10.1177/17475198211060533

3- Desalination and water treatment

Rachida Mendil, Nouredine Nasrallah: Ni-Fe and Zn-Fe LDHs synthesized by coprecipitation method at variable pH: application to the removal of Cochineal Red A dye from aqueous solution. DOI: 10.5004/dwt.2022.28448

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	8
Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques de quelques adsorbants.....	20
Tableau I.3: Capacités d'adsorption et conditions expérimentales des Hydroxydes Doubles Lamellaires pour l'élimination de solutions aqueuses	2Erreur ! Signet non défini.

Aucune entrée de table d'illustration n'a été trouvée. Liste des Figures

Figure I.1: Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	13
Figure I.2: Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse	18
Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	22
Figure I.4: Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$; t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0	25
Figure I.5: Schéma de principe de la photocatalyse	32
Figure II.1: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	49
Figure II.2: Organigramme récapitulatif de la méthode de préparation des matériaux par la méthode de coprécipitation.....	50
Figure II.3: Diffractogrammes des rayons X des hydroxycalcites Ni-Fe et Mg-Fe.....	53
Figure II.4: Diffractogrammes des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par les 3 méthodes de coprécipitation.....	54
Figure II.5: Effet de l'ajout des réactifs sur le diffractogramme des rayons X des matériaux Zn-Fe ...	55
Figure II.6: Diffractogrammes des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différents pH et différentes concentrations en sels métalliques	55
Figure II.7: Diffractogrammes des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différents pH pour une concentration de 2,2M en sels métalliques	56

Figure II.8: Diffractogrammas des rayons X des matériaux Zn-Al synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différentes concentration en sels métalliques.....	57
Figure II.9 : Spectres Infra-Rouge des hydrotalcites Ni-Fe et Mg-Fe.....	59
Figure II.10: Spectres Infra-Rouge des composites Zn-Al synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différentes concentration en sels métalliques	60
Figure II.11: Spectres Infra-Rouge des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différents pH et différentes concentrations en sels métalliques	60
Figure II.12: Spectres Infra-Rouge des matériaux Zn-Fe synthétisés par les 3 méthodes de coprécipitation.....	61
Figure II.13: Spectres Infra-Rouge des matériaux Zn-Fe synthétisés par les trois méthodes de coprécipitation avant et après adsorption ; (a) : avant adsorption, (b) : après adsorption	62
Figure III.1: Structure moléculaire du colorant Rouge Cochenille A	66
Figure III.2: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés	68
Figure III.3: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés pour une concentration de 50 mg.L ⁻¹ en colorant.....	69
Figure III.4: Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux	70
Figure III.5: Effet de la température sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux.....	72
Figure III.6: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux	73
Figure III.7: Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés	78
Figure III.8: Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés	79
Figure III.9: Diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés	80
Figure III.10: Modèle d'Elovitch pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés	82
Figure III.11: Isothermes d'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés.....	87

Figure III.12: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du RC A sur les matériaux synthétisés	88
Figure III.13: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du RC A sur les matériaux synthétisés	89
Figure III.14: Isothermes de Temkin pour l'adsorption du RC A sur les matériaux synthétisés	90
Figure III.15: Dispositif expérimental pour l'étude dynamique.....	92
Figure III.16: Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du RC A	93
Figure III.17: Influence du débit d'alimentation sur l'adsorption du RC A par Zn-Fe CD.....	94
Figure III.18: Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant RC A	94
Figure IV.1: Taux d'élimination du RC A par H ₂ O ₂ seul, par adsorption (Mg-Fe seul) et par fenton hétérogène (Mg-Fe + H ₂ O ₂).	102
Figure IV.2: Influence du pH sur l'élimination du RC A en 120 minutes	104
Figure IV.3: Influence de la concentration initiale en colorant sur l'élimination du RC A en 120 minutes.	105
Figure IV.4: Influence du volume de H ₂ O ₂ sur l'élimination du RC A en 120 minutes	106
Figure IV.5: Influence du dosage du catalyseur sur l'élimination du RC A en 120 minutes.....	107
Figure IV.6: Influence de la masse du catalyseur sur l'élimination du RC A. A gauche : C ₀ =50 mg.L ⁻¹ , V _{H₂O₂} = 1ml, A droite : C ₀ = 20 mg.L ⁻¹ , V _{H₂O₂} = 1ml.....	107
Figure IV.7: Structure moléculaire du bleu de méthylène.....	110
Figure IV.8: Montage expérimental de la dégradation photocatalytique du BM.....	111
Figure IV.9: Influence du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant BM.	111
Figure IV.10: Influence de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du colorant BM	112
Figure IV.11: Influence de la dose du photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique du colorant BM	113
Figure IV.12: Influence de la concentration en sels métalliques sur la dégradation photocatalytique du colorant BM.....	114

Figure IV.13: Tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du BM à différentes concentrations initiales en BM.....115

Nomenclature

A_T : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale

BM : Bleu de Méthylène

BR : Noir réactif 5

$B = RT/b_t$: Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption (J/mol)

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1})

C_t et C_0 les concentrations respectivement dans l'effluent et dans le flux d'alimentation (mg.L^{-1})

CD : coprécipitation directe

DCO : demande chimique en oxygène

DBO₅ : demande biologique en oxygène

DDP : différence de potentielle

DRX : diffraction des rayons X

e^-/h^+ : paires électrons/trous

HDL : Hydroxyde Double Lamellaire

H : hauteur du lit (cm)

$h\nu$: Energie d'un photon de lumière (eV)

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1.

k_2 : Constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2.

k_i : constante de diffusion intra particulaire ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)

K_d : coefficient de distribution (L kg^{-1})

K_L : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (l/mg)

K_f : constante d'adsorption de Freundlich (mg g^{-1})

K_{th} : constante de Thomas ($\text{L.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$)

k_{app} : Constante de vitesse apparente (min^{-1})

k_r : Constante de vitesse de la réaction ($\text{min}^{-1} \text{g L}^{-1}$)

K_{ads} : Constante d'adsorption (L mg^{-1})

K_d : constante de distribution de sorption ($K_d= Q_e/C_e$)

k_p : coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{mg /g.min}^{1/2}$)

m : masse de l'adsorbant (g)

MO : Méthyl Orange

O II : Orange II

OG : Orange G

POA : procédés d'oxydation avancée

pH : potentiel hydrogène

pH Cst : pH constant

pH Var : pH variable

q_t : quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant t (mg/g).

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

q_0 : capacité d'adsorption maximale en phase solide (mg.g^{-1}),

RR : Remazol Rouge 3BS

RC : Rouge Congo

RA1 : Rouge Acide 1

RC A : Rouge Cochenille A

R : constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R^2 : coefficient de corrélation

SC : semi-conducteur

TiO_2 : dioxyde de titane

THM : trihalométhanes

T : température (°C, K)

t : temps (min)

UV : ultra-violette

V : volume de la solution (l)

ZnO : oxyde de zinc

ΔG^0 : Enthalpie libres standard (kJ mol⁻¹)

ΔH^0 : Enthalpie standard (kJ mol⁻¹)

ΔS^0 : Entropie standard (J K⁻¹ mol⁻¹)

α : constante du taux d'adsorption initial (mg/ (g.mn))

β : constante de désorption (g/mg)

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I Synthèse bibliographique	
Introduction	4
Partie I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L’EAU ET LES COLORANTS	5
I.1. Généralités sur la pollution de l’eau	5
I.1.1 Définition	5
I.1.2 Classification.....	5
I.1.3 Cas des effluents aqueux industriels	6
I.1.4 Procédés de traitement de l’eau.....	7
I.2 Généralités sur les colorants	7
I.2.1 Définition d’un colorant.....	9
I.2.2 Utilisation et application des colorants	10
I.2.3 Nomenclature et classification	11
I.2.4 Toxicité des colorants	12
I.2.5 Impacts environnementaux des colorants	13
I.2.5.1 Les dangers à cours terme	13
I.2.5.2 Les dangers à long terme.....	13
Partie II : GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	14
II.1 Introduction sur les hydroxydes doubles lamellaires	14
II.2 Structure	15
II.2.1 Description.....	15
II.2.2 Composition chimique des HDL	15
II.3 Méthodes de synthèse des HDL	16
II.3.1 Coprécipitation	16
II.3.1.1 Précipitation à pH constant	17
II.3.1.2. Précipitation à pH variable	17
II.3.2 Echange anionique	18
II.3.3 Hydrolyse de l'urée	18
II.3.4 Sol-gel/polyol	18
II.3.5 Calcination - Reconstruction	19
II.4 Domaines d’application des HDL	19
II.4.1 Catalyse.....	19
II.4.2 Électrodes / Conducteurs ioniques.....	19
II.4.3 Piégeage-Restauration environnementale.....	20
Partie III : PROCESSUS D’ADSORPTION	20

III.1 Définition	20
III.2 Description du mécanisme d'adsorption	20
III.3 Types d'adsorption	21
III.3.1 Adsorption chimique (chimisorption)	21
III.3.2 Adsorption physique (physisorption)	21
III.4 Facteurs influençant l'adsorption	21
III.5 Différents types d'adsorbants	22
III.6 Cinétique d'adsorption	22
III.6.1 Modèle de pseudo premier ordre	23
III.6.2 Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren	23
III.6.3 Modèle de diffusion intraparticulaire	23
III.7. Isothermes d'adsorption	24
III.7.1 Classification des isothermes d'adsorption	24
i. Isothermes de type C	25
ii. Isothermes de type L	25
iii. Isothermes de type H.....	25
iv. Isothermes de type S.....	25
III.7.2 Modèles d'isothermes d'adsorption	25
i. Isotherme de Langmuir	26
ii. Isotherme de Freundlich.....	26
iii. Modèle de Temkin	27
III.8 Adsorption dynamique en système ouvert	27
III.8.1. Généralités.....	27
i. Adsorption en lit fluidisé	27
ii. Adsorption en lit fixe	27
III.8.2 Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe	28
i. Modèle de Thomas	28
ii. Modèle de Yoon et Nelson.....	28
III.9 Adsorption des colorants sur les hydroxydes doubles lamellaires	29
Partie IV : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)	32
IV.1 Définition	32
IV.2 Différents procédés d'oxydation	32
• <i>Procédés d'oxydation homogène</i>	32
• <i>Photolyse homogène UV</i>	32
• <i>Photocatalyse hétérogène</i>	32
• <i>Radiolyse</i>	33
• <i>Procédés électrochimiques d'oxydation</i>	33

• <i>Procédés électriques et sonochimiques</i>	33
IV.2.1 Procédés photochimiques hétérogènes: Photocatalyse hétérogène	33
IV.2.1.1. Mécanisme de la dégradation photocatalytique	33
IV.2.1.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	35
IV.2.1.3 Cinétiques de dégradation photocatalytique.....	35
IV.2.1.4 Dégradation photocatalytique des colorants par les hydroxydes doubles lamellaires.....	36
IV.2.2 Procédés de Fenton.....	38
IV.2.2.1 Oxydation Fenton hétérogène	38
IV.2.2.2 Catalyseurs Fenton hétérogène.....	39
IV.2.2.3 Paramètres influençant la réaction Fenton	40
a) pH.....	40
b) Concentration de H ₂ O ₂	40
c) Concentration du catalyseur	40
d) Concentration des contaminants	40
V.2.2.4 Application de catalyseurs de type hydroxyde double lamellaire pour l'élimination de colorants en procédé Fenton.....	41
IV.3 Etudes antérieures sur les colorants choisis dans cette étude	43
IV.3.1 Le rouge cochenille A	43
IV.3.2 Le bleu de méthylène	43
IV.4 Comparaison des différents procédés	44
IV.5 Conclusion	45
Chapitre II Synthèse et caractérisation de matériaux HDL	
Introduction	51
II.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL	51
II.2. Caractérisation physicochimique des matériaux	55
II.2.1. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	55
II.2.2. <i>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	61
II.2.2.1. <i>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des matériaux synthétisés</i>	62
II.3 Conclusion	65
Chapitre III Adsorption du colorant Rouge Cochenille A par les matériaux synthétisés	
Introduction	70
III.1. Polluant	70
III.2. Protocole expérimental d'adsorption	71
III.3. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du colorant Rouge Cochenille A par les matériaux synthétisés en mode Batch	71
III.3.1. effet de la concentration initiale et du temps de contact.....	71
III.3.2. Effet de la masse d'adsorbant.....	74
III.3.3. Effet de la température	75

III.3.4. Effet du pH.....	76
III.4. Caractérisation thermodynamique de l'adsorption	78
III.5. Etude de la cinétique d'adsorption.....	80
III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre	80
III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre.....	82
III.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	83
III.5.4. Le modèle Elovitch.....	86
III.6. Isothermes d'adsorption	91
III.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	92
III.6.1.1. Modèle de Langmuir	92
III.6.1.2. Modèle de Freundlich.....	93
III.6.1.3. Modèle de Temkin.....	94
III.7. Etude dynamique de l'adsorption	96
III.7.1 Introduction	96
III.7.2. Protocole expérimental.....	96
III.7.3. Adsorption du Rouge Cochenille A sur les matériaux à base de Zn-Fe	97
III.7.3.1. Influence de la hauteur du lit	97
III.7.3.2. Influence de la vitesse d'alimentation	98
III.7.3.3. Influence de la nature de l'adsorbant.....	99
III.7.4. Modélisation des courbes de percée	100
III.8. Conclusion	102
Chapitre IV Elimination des colorants par les procédés d'oxydation avancés	
Partie A : Elimination du colorant Rouge Cochenille A par fenton hétérogène	
IV.1. Protocole expérimental.....	108
IV.2. Mécanisme de décoloration du RC A.....	108
IV.3. Influence des paramètres opératoires sur les performances d'élimination du RC A par le catalyseur hydrotalcite à base de fer.	109
IV.3.1. Influence du pH.....	109
IV.3.2. Influence de la concentration initiale de colorant	111
IV.3.3. Influence de H ₂ O ₂	112
IV.3.4. Influence du dosage initial du catalyseur Mg-Fe HDL	112
IV.4. Etude cinétique.....	114
Partie B : Elimination du colorant Bleu de Méthylène par photocatalyse hétérogène	
IV.5. Polluant.....	116
IV.6. Protocole expérimental de la dégradation photocatalytique du colorant BM.....	116
IV.7. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène.....	117
IV.7.1. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique	117

IV.7.2. Effet de la concentration initiale en BM sur la dégradation photocatalytique	118
IV.7.3. Influence de la dose du photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique	119
IV.7.4. Effet des conditions de synthèse sur la dégradation photocatalytique	120
IV.8. Cinétique de la dégradation photocatalytique du BM.....	120
IV.9 Conclusion	122
Conclusion générale	126
Annexe	130
Résumé	131

Introduction générale

Introduction générale

L'eau, source de toute vie sur terre, est une ressource naturelle limitée qui cependant est abondamment utilisée en usage domestique et, en plus larges quantités, dans les secteurs de l'agriculture et de l'industrie. Suite à ces utilisations, l'eau est souvent polluée et son rejet au milieu naturel pourrait avoir, à long terme, des conséquences sur la santé humaine et sur l'environnement. Le traitement des eaux usées s'avère ainsi indispensable, et la qualité du rejet final est, selon son origine, imposée par différentes législations en vigueur. Les eaux usées peuvent être classées en deux grandes catégories : les eaux usées urbaines et les eaux usées industrielles.

Les eaux usées urbaines, majoritairement d'origine domestique, présentent une composition pouvant varier d'une population à une autre, mais qui demeure relativement stable pour une population donnée. A l'heure actuelle, le traitement de ces eaux ne pose pas de problème particulier compte tenu de la bonne biodégradabilité des composés organiques. Elles sont généralement traitées par voie biologique dans des bassins à boues activées et les résultats obtenus par ce type de traitement sont satisfaisants.

Au contraire, les eaux usées industrielles ont des origines très diverses, par exemple les secteurs pétrochimique, agroalimentaire, pharmaceutique ou textile. La nature des effluents générés est, en conséquence, très variable et la diversité de la pollution organique et minérale qu'ils contiennent rend leur traitement beaucoup plus complexe. Plus particulièrement, les eaux usées industrielles peuvent contenir des molécules organiques peu ou pas biodégradables, voire toxiques pour les microorganismes, ce qui inhibe l'activité biologique. En conséquence, les filières de traitement biologique conventionnelles sont souvent inadaptées et le besoin de développement de nouvelles technologies plus efficaces et plus spécifiques devient impératif.

Au cours de ces dernières décennies, plusieurs études ont porté sur le développement des procédés de dépollution des eaux usées, tels que : les méthodes électrochimiques, les techniques membranaires, la précipitation chimique et le traitement biologique, etc. Les méthodes électrochimiques peuvent entraîner la formation de radicaux libres et de composés intermédiaires plus toxiques que les molécules initiales.. La précipitation chimique est une méthode efficace et largement appliquée au traitement des eaux usées. Cependant, elle présente plusieurs inconvénients, tels que : une consommation excessive de produits chimiques, des systèmes d'alimentation coûteux et la production de quantités énormes de boues contaminées. Bien que le traitement biologique ne soit pas coûteux, il nécessite généralement l'utilisation d'installations très complexes et des conditions de fonctionnement plus contraignantes.

L'adsorption a déjà montré son potentiel dans l'élimination de divers polluants, en raison de nombreux avantages qu'elle présente : simplicité, efficacité, sélectivité, stabilité et faibles coûts de traitement, etc. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche à remplacer le charbon actif par d'autres matériaux plus performants.

Les procédés d'oxydations avancées (POA) émergent comme une technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant élevé (2.8 V). Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Parmi ces procédés, l'oxydation photocatalytique hétérogène et le procédé Fenton hétérogène ont été largement utilisés et ont démontré leur efficacité dans l'élimination des polluants des effluents aqueux. Plusieurs solides sont utilisés comme catalyseurs de la réaction fenton hétérogène tels que la goethite, les argiles et les zéolithes incorporant du fer. Le dioxyde de titane TiO_2 , par exemple, est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques. Son utilisation pose des problèmes d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules en engendrant une diminution de l'activité photocatalytique et de difficulté de sa séparation des eaux traitées qui nécessite une microfiltration coûteuse en énergie et en temps.

Récemment, plusieurs travaux ont porté sur l'utilisation des hydrotalcites dans l'élimination de divers polluants, tels que : les colorants, les phosphates et les chromates.

Les hydrotalcites ou argiles anioniques, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), ont fait l'objet de nombreuses applications dans divers domaines comme supports et précurseurs en catalyse et adsorbants, en raison de leur capacité d'échange ionique, leur structure lamellaire très variée et autres propriétés physico-chimiques intéressantes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de dégradation de deux colorants choisis : le Rouge Cochenille A (RC A) et le Bleu de Méthylène (BM). Les colorants sont connus pour être parmi les substrats les plus toxiques et cancérigènes.

Après une introduction générale, le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres explicités ci-dessous:

- Le premier chapitre, composé de quatre parties, est dédié à une revue bibliographique sur la pollution de l'eau en décrivant les différentes et principales sources de sa pollution, leurs origines et les effets des polluants sur ses propriétés physico chimiques, etc ; des généralités sur les HDL, leurs propriétés, les méthodes de synthèse ainsi que leurs applications dans divers domaines ; des généralités sur l'adsorption concernant les aspects théoriques, ses lois cinétiques et ses modèles mathématiques ; une description des procédés d'oxydation avancés et particulièrement les procédés photocatalyse et fenton hétérogènes en indiquant l'influence des différents paramètres opératoires sur la dépollution des eaux usées ;
- Le deuxième chapitre décrit la méthode de synthèse suivie pour l'élaboration de nos matériaux HDL ainsi que les résultats des caractérisations effectuées par différentes techniques d'analyse ;

-Le troisième chapitre concerne l'élimination du colorant rouge cochenille A par les différents matériaux synthétisés selon un procédé d'adsorption en système fermé. Cette étude est exploitée sous plusieurs aspects : déterminer le temps d'équilibre, les capacités d'adsorption maximales vis-à-vis de chaque couple adsorbant-polluant, l'effet des paramètres opératoires (masse de l'adsorbant, concentration initiale et le pH de la solution), modéliser la cinétique et les isothermes d'adsorption en vue d'expliquer les mécanismes mis en jeu, étudier l'adsorption du colorant RC A en colonne à lit fixe, en examinant l'influence des paramètres opératoires (débit d'alimentation et la hauteur du lit) sur la comportement d'adsorption en continu ;

-Le quatrième chapitre présente les résultats de la dégradation des colorants étudiés par les différents procédés d'oxydation avancés (Rouge Cochenille A par fenton hétérogène et Bleu de Méthylène par photocatalyse hétérogène), et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation de ces colorants, la concentration du colorant, la masse du matériau, le pH du milieu, et la concentration initiale de l'oxydant (H_2O_2) ainsi que la détermination des conditions optimales de la décoloration.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale, dans laquelle nous récapitulons les principaux résultats obtenus et les perspectives qui en découlent.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

La pollution de l'eau causée accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Les polluants présents dans les eaux usées sont généralement des composés aromatiques peu ou pas biodégradables, tels que les pesticides, les désinfectants, les produits pharmaceutiques et les colorants. Les colorants sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs [1]. Par conséquent, l'élimination des colorants présents dans les eaux usées est considérée comme la première des préoccupations de la stratégie nationale de l'environnement. De très nombreux procédés de dépollution d'eau sont utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées, tels que l'adsorption, l'échange ionique, le traitement biologique, la coagulation-floculation et les procédés d'oxydation avancés comme la photocatalyse et les oxydations Fenton [2-4]. Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption, la photocatalyse et l'oxydation Fenton ont été largement utilisés et ont démontré leur efficacité dans l'élimination des colorants des effluents aqueux [5,6].

L'adsorption est l'une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation [7]. Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus utilisés industriellement pour le traitement des micropolluants organiques et minéraux. Les charbons actifs présentent d'excellentes propriétés texturales (grande diversité de la porosité (microporeux, mésoporeux et macroporeux), grande surface spécifique (500 à 1500 m²/g), large gamme de granulométrie), qui permettent d'expliquer leur grand pouvoir d'adsorption et leur application pour le traitement des effluents colorants textiles. Cependant, le charbon actif pose des problèmes d'élimination après usage et de saturation rapide ce qui demande des étapes de régénération très coûteuses en énergie. Afin d'éviter ces problèmes, de nombreuses études ont été menées pour remplacer le charbon actif par d'autres adsorbants tels que : les alumines activées, les gels de silice et les résines commerciales [8].

Entre-temps, les procédés d'oxydation avancés qui sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles (OH[•]), espèce très fortement oxydante et extrêmement réactive peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable [9]. Plusieurs solides ont été étudiés comme catalyseurs de la réaction fenton hétérogène il s'agit de la goethite, les argiles et les zéolithes incorporant du fer [10]. Le dioxyde de titane TiO₂, par exemple, est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants, ceci est un avantage important par rapport à la plupart des autres POA.

Le TiO₂, semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des

photons [9]. Cependant, son efficacité est limitée par deux problèmes majeurs : la recombinaison de charges et l'activation par la seule irradiation ultra-violette UV [11]. Le développement d'un matériau semi-conducteur recyclable qui a un rendement quantique et un taux d'absorption de la lumière visible élevés est d'une grande importance pour le domaine de la photocatalyse.

Les argiles anioniques ou les hydrotaalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [12-14].

Dans cette première partie de ce travail, nous avons donné en premier lieu des généralités sur la pollution de l'eau, les sources polluantes et les procédés de traitement, l'origine de la couleur et la classification des colorants ainsi qu'une présentation générale sur les hydroxydes doubles lamellaires. En second lieu, une synthèse bibliographique sur le processus d'adsorption et les différents procédés d'oxydation avancée «POA» qui servent à l'élimination des colorants sera menée.

Partie I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'EAU ET LES COLORANTS

I.1. Généralités sur la pollution de l'eau

I.1.1 Définition

La pollution est définie comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. Elle est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a des causes naturelles tels que les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc...

I.1.2 Classification

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux de vannes ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc... Le flot déversé est variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. Quant à l'origine agricole, elle représente une source de pollution des eaux non négligeable à raison d'une utilisation intensive de produits phytosanitaires et d'engrais commerciaux dans ce domaine. De ce fait, les eaux seront surchargées de produits issus de l'épandage (engrais, pesticides).

L'origine industrielle concerne les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures... Généralement, les différents types de polluants sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures. La pollution de l'eau est devenue donc une préoccupation importante.

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne cesse de s'accroître et les normes internationales deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des eaux de rejets, et plus particulièrement les effluents issus des activités industrielles.

I.1.3 Cas des effluents aqueux industriels

Les effluents aqueux industriels véhiculant une importante pollution organique et toxique sont des rejets liquides issus des procédés de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation [15]. Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc.).

Leur impact sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension et de leurs teneurs en substances organiques et inorganiques.

Le traitement de ces rejets présente alors plusieurs difficultés du fait de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, etc.) d'une part et de leur différente composition selon les industries polluantes d'autre part. De plus, la toxicité de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer des traitements spécifiques. Une autre difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenne dans le temps peut donc se révéler insuffisante [16].

Il ressort du constat relatif à la pollution de l'eau par divers secteurs notamment industriels que l'eau est une ressource très fragile. En effet, actuellement 20% de toutes les eaux superficielles sont gravement menacées par la pollution.

Généralement, les activités agricoles et industrielles sont les plus responsables du fait de la toxicité des substances utilisées, de leur concentration élevée et de la complexité des mélanges à traiter qui en résulte.

A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie alimentaire et textile occupent une place suffisamment importante pour être prises en compte. Cependant il reste beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne ces types d'industries. Leurs rejets font partie des eaux usées les plus mal

traitées et sont caractérisées par de fortes colorations et variations de pH, des valeurs élevées de la DCO et de la DBO₅ et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [17,18].

I.1.4 Procédés de traitement de l'eau

Le traitement de l'eau englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution.

I.2 Généralités sur les colorants

I.2.1 Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [19,20].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov.1973. Matières colorantes ; classification) :

- Colorant : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- Pigment : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

De ces définitions, il résulte que les colorants et les pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme, permettant ainsi de colorer le support.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [21], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [20]. La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau I.1). Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de

transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « auxochromes » [9].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De même lorsqu'un groupe autochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [22].

I.2.2 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.2.3 Nomenclature et classification

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code

indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre, selon leur usage, leurs constitutions ainsi que leurs marques commerciales [21].

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1).

i. Les colorants azoïques : estimés à une production d'environ 350 000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe $-N=N-$, et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison [23]. Suivant le nombre des chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [24] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 - 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [24]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [19].

ii. Les colorants anthraquinoniques : sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

iii. Les colorants triphénylméthanes : et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

iv. Les colorants indigoïdes : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues séléné, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

v. Les colorants xanthènes : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

vi. Les colorants phtalocyanines : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

vii. Les colorants nitrés et nitrosés : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [23].

I.2.4 Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [9]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [25].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène.

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl) [9].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente

- Action sur le système nerveux central : interférences avec la neurotransmission de type GABA-ergique et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- Action sur le système nerveux périphérique : effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.2.5 Impacts environnementaux des colorants

I.2.5.1 Les dangers à cours terme

i. Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

ii. Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [26] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

iii. Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [27] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.2.5.2 Les dangers à long terme

i. La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [9]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

ii. Bio-accumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance

s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

iii. Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [9]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [25], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [28].

iv. Sous produits de chloration: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [28] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L^{-1} . Ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [9].

Partie II : GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

II.1 Introduction sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels également dénommés composés de type hydrotalcite ou encore argiles anioniques. Ces composés lamellaires sont caractérisés par une structure bidimensionnelle formée par un empilement de feuillets de type brucitique dans lesquels une partie des cations métalliques divalents sont remplacés par des cations trivalents. La charge positive ainsi générée est contre balancée par la présence d'anions hydratés dans le domaine interlamellaire. Ils sont représentés par la formule générale : $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_n]^{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Dans chaque feuillet, la cohésion des atomes est assurée par des liaisons relativement fortes de type iono-covalentes alors que les interactions entre les plans des feuillets sont plus faibles, de type Van der Waals ou liaisons hydrogène. Aussi, les anions interlamellaires peuvent être facilement échangeables, conférant alors aux matrices HDL des propriétés d'échangeurs anioniques intéressantes pour de nombreuses applications.

Il est possible de faire varier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. En effet, les multiples combinaisons entre les métaux constitutifs des feuillets et les espèces interlamellaires, permettent une large versatilité de composition et d'envisager de nombreuses applications dans des domaines variés.

Les argiles anionique ou HDL existant à l'état naturel mais sont beaucoup plus rares que les argiles cationique [29].

La formule chimique de l'hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MgAl-CO_3) a été déterminée il y a presque 100 ans et sa structure cristalline a été résolue dans les années 1960 [30]. Un des intérêts majeur

de ces matériaux est qu'ils sont facilement synthétisés purs en laboratoire. Dans cette partie, nous nous proposons d'exposer les principaux modes de synthèse de cette famille de matériaux.

II.2 Structure

II.2.1 Description

La structure des feuillets d'HDL est basée sur celle de la brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, qui se compose de cation Mg^{+2} octaédrique entourés par des groupements hydroxyle OH^- . Ces unités octaédriques accolées par les arêtes forment des couches infinies, avec des liaisons O-H perpendiculaires au plan des couches [29]. Dans les phases HDL, des cations trivalents M^{III} substituent une partie des cations divalents M^{II} dans les couches brucitiques induisant ainsi la formation de feuillets chargés positivement, des anions hydratés sont situés dans le domaine interlamellaire. Dans la plupart des phases HDL, les cations sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques. Généralement dans ces phases, en partie du fait de la présence des molécules d'eau, l'espace interlamellaire est fortement désordonné. La structure tridimensionnelle ainsi formée est illustrée sur la Figure I.1.

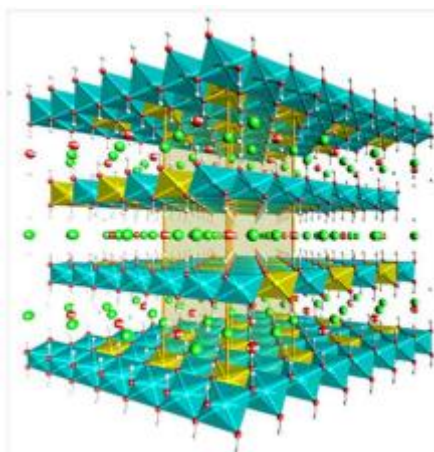


Figure I.1 : Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires

II.2.2 Composition chimique des HDL

Dans les phases HDL, la nature et les proportions de cations di et trivalents ainsi que la nature des anions interfeuillets sont modulables dans une gamme très importante, ce qui donne accès à une multitude de possibilité de composition avec toujours pour formule générale $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_n]^{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, où $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ca, Cd, etc...}$ et $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Co, Fe, Mn, Cr, Ga, In, etc...}$. De nombreux travaux décrivent la formation d'HDL avec diverses combinaisons $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ainsi que l'obtention de phases avec des associations ternaires et quaternaires impliquant plusieurs cations M^{II} et/ou M^{III} .

Il a été établi que la différence entre les rayons ioniques des cations métalliques impliqués (M^{II} et M^{III}), ainsi que les produits de solubilité des espèces $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$, jouaient un rôle primordiale dans la définition de la nature des cations pouvant induire la formation de phases HDL.

Le domaine interlamellaire est constitué d'anions qui jouent le rôle de compensateur de charges ainsi que de molécules d'eau. Généralement, cette région est décrite comme désordonnée. En effet, les interactions entre les différentes espèces constituant le domaine interlamellaire sont des liaisons faibles, de type électrostatique, liaison hydrogène ou de Van der Waals qui favorisent la mobilité des espèces intercalées [29].

II.3 Méthodes de synthèse des HDL

À la différence des argiles cationiques, les HDL sont aisément préparés en laboratoire par chimie douce. Les premières synthèses d'HDL ont commencé dans les années 1930 avec les travaux de Feitknecht, qui a précipité une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base.

Puis d'autres chercheurs ont examiné les méthodes de synthèse de ces matériaux. On peut citer par exemple Brindley et coll, Taylor et coll, et en particulier Miyata (1975) qui a amélioré l'homogénéité des produits en effectuant la coprécipitation à pH constant [29].

Depuis, de nombreux travaux ont porté sur le développement et l'étude de différentes méthodes afin d'élaborer et de modifier des phases HDL.

II.3.1 Coprécipitation

La méthode de coprécipitation est largement utilisée pour la synthèse directe des HDL contenant différents types des cations et d'anions intercalaires et des stœchiométries variées [31,32]. De plus, cette méthode est facilement transposable pour produire de grandes quantités d'HDL dans un procédé industriel. Cette voie de synthèse est également appropriée pour intercaler directement au cours de la formation de la matrice inorganique des anions organiques.

Un état de sursaturation est nécessaire pour assurer la précipitation simultanée de deux ou plusieurs cations au sein d'une même structure. Cela peut être en partie mis en œuvre en contrôlant le pH de la solution. En effet, la coprécipitation doit être effectuée à une valeur de pH proche de celle à laquelle l'hydroxyde le plus soluble est précipité. Dans cette méthode, il est possible afin de moduler la nature de la phase HDL formée de jouer sur de nombreux paramètres, tels que la valeur du pH, les concentrations en réactifs, le degré de sursaturation, les méthodes d'addition, la température, le temps de réaction, le mûrissement...

Deux méthodes de coprécipitation principales sont couramment employées : la coprécipitation à pH constant et celle à pH variable. Du fait de la forte affinité des HDL pour les anions carbonate, les réactions de coprécipitation sont généralement réalisées sous N_2 afin d'éviter toute contamination par les anions CO_3^{2-} , résultant de la dissolution du CO_2 de l'atmosphère.

II.3.1.1 Précipitation à pH constant

Dans ce procédé, la valeur du pH du système réactionnel est maintenue constante tout au long de la réaction, ce qui conduit à la coprécipitation des ions métalliques présents en solution à faible sursaturation.

En général, lorsque plusieurs ions métalliques coexistent en solution, la valeur du pH de coprécipitation est différent des valeurs de pH nécessaires pour la précipitation de chaque ion métallique considéré individuellement. Ainsi, la valeur du pH pour préparer un HDL MgAl-OH est compris entre 7,7 à 8,5, alors qu'elle est de 9,5 et 4,0-4,5 respectivement pour Mg (OH)₂ et Al(OH)₃ [29] .

Des HDL à base de nombreux cations métalliques (divalents, trivalents voire tétravalents) en combinaison binaire ternaire voire quaternaire avec une cristallinité relativement élevée sont accessible par ce procédé.

L'anion à intercaler doit être présent en excès dans le milieu réactionnel afin d'être intercalé. En fonction de son affinité avec les phases HDL, cet excès devra être plus ou moins important. Des solutions de chlorures ou nitrates métalliques sont alors couramment utilisés comme précurseurs en raison de la faible affinité des HDL pour les ions chlorure et nitrate.

II.3.1.2. Précipitation à pH variable

Le procédé à pH variable implique l'addition d'un mélange de solutions de sels M^{II}/M^{III} à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler sous agitation vigoureuse. Cela conduit à une variation continue de la valeur pH de la solution au cours de la précipitation, qui est suivie d'une étape de mûrissement. Cette méthode donne généralement des produits assez peu cristallisés, en raison du grand nombre de germes formés à forte sursaturation.

De plus, la présence simultanée d'hydroxydes simples métalliques est courante par ce procédé, ce qui induit généralement la formation d'une phase HDL ayant un rapport MII/MIII différent de celui utilisé dans la solution de précurseurs.

En utilisant cette méthode, des HDL de compositions variées MgAl-,NiAl-, CoMnAl-, CoMnMgAl- et NiCrAl-CO₃ contenant des anions interlamellaires CO₃⁻² , OH⁻ , Cl⁻ , SO₄⁻² ont été préparés.

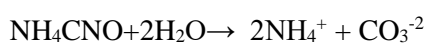
II.3.2 Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillet est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillet sont rompues. Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant. Il est à noter que

les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [33].

II.3.3 Hydrolyse de l'urée

L'urée est une base de Brønsted ($\text{pK}_b = 13,8$) très faible qui peut être utilisée comme réactif pour la précipitation de solutions de sels métalliques [22]. L'hydrolyse de l'urée conduit à une solution de $\text{pH} \approx 9$, en fonction de la température de thermolyse utilisée.



La réaction est initiée à des températures supérieures à 70°C . La précipitation en présence d'urée est dite « homogène », c'est-à-dire contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée [34].

II.3.4 Sol-gel/polyol

L'approche sol gel pour la préparation de phases HDL a également été explorée. Les études ont porté dans un premier temps sur des systèmes à base de Mg et d'Al en utilisant de l'éthoxyde de magnésium et différentes sources d'aluminium (tri sec butoxyde d'aluminium, acétyl acétonate d'aluminium...) en tant que précurseurs. Les phases HDL ainsi préparées possèdent des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues pour des phases préparées dans l'eau ($150 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette méthode a ensuite été étendue à d'autres compositions (NiAl, MgCr, NiCr...).

La méthode polyol est une autre alternative pour l'élaboration de phases HDL. Elle consiste à hydrolyser à chaud, des acétates de métaux divalents et trivalents dispersés dans un polyol liquide tel que l'éthylène glycol. Ainsi des phases HDL pures intercalées par des anions acétate sont facilement préparées sans nécessiter le contrôle du pH, l'ajout de soude ou encore une atmosphère contrôlée. Cette synthèse en milieu organique permet d'accéder à des matériaux et des oxydes dérivés possédant des surfaces spécifiques de 20 % à 40 % supérieures à celles des phases obtenues par co-précipitation à pH contrôlé dans l'eau [34].

II.3.5 Calcination - Reconstruction

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La

phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [33].

II.4 Domaines d'application des HDL

Les phases HDL présentent une grande diversité chimique et structurale ce qui leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés. Certaines d'entre elles sont détaillées ci-dessous [29].

II.4.1 Catalyse

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouveaux procédés industriels chimiques. Ceci explique en partie l'intérêt considérable que connaissent les procédés catalytiques hétérogènes qui contrairement aux catalyseurs homogènes sont plus facilement récupérables et régénérables permettant ainsi de diminuer la consommation d'énergie et l'utilisation de sels de neutralisation. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont le plus souvent plus productifs et sélectifs.

Les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire Mg-Al-X - (X=CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻) ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Ces applications incluent de nombreux types de réactions telles que la formation de liaison C-C par condensation d'aldéhyde et/ou cétone, l'oxydation, la réduction sélective, le transfert d'hydrogène, la polymérisation....

II.4.2 Électrodes / Conducteurs ioniques

Plusieurs études menées sur l'utilisation des HDL en tant qu'électrolytes et conducteurs protonique ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée. Ces bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylé et les molécules d'eau interfoliaires, ainsi qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases. De fait, les phases HDL sont également intéressantes comme support pour élaborer des électrodes modifiées.

II.4.3 Piégeage-Restauration environnementale

En raison de leur propriété d'échange anionique et de l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDL s'avèrent également

être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques.

Partie III : PROCESSUS D'ADSORPTION

III.1 Définition

L'adsorption à l'interface soluté-solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou un gaz, se fixent à la surface d'un solide [35].

III.2 Description du mécanisme d'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [36,37]:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide ;
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide ;
3. Diffusion dans le volume poreux, lente ;
4. Adsorption en surface, très rapide ;
5. Diffusion de l'adsorbat en surface ;
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.



Figure I.2 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [37].

III.3 Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

III.3.1 Adsorption chimique (chimisorption):

La chimisorption essentiellement irréversible et lente se déroule à la surface de l'adsorbant [38]. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique

résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée. Les forces de liaison sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures plus élevées. Elle ne concerne qu'une très faible fraction de la surface intraparticulaire totale du charbon [39].

III.3.2 Adsorption physique (physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses, et est généralement réversible et peu spécifique [39]. Elle est rapide et limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu, estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ mol⁻¹ est considérée comme faible ; la désorption peut être totale. Elle met en jeu de très faibles interactions entre des entités moléculaires comme des forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [40]. Parfois, il est difficile de distinguer entre ces deux types d'adsorption car soit, l'adsorption a un caractère intermédiaire, soit elle donne lieu aux deux types d'adsorption simultanément dans le cas où le matériau est hétérogène.

III.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption d'un soluté par un solide dépend des différentes interactions adsorbât-adsorbant-solvant.

➤ **Propriétés de l'adsorbant** [41-43] :

- La polarité : qui définit son affinité vis-à-vis de l'adsorbât ;
- Le volume total des pores ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- La surface spécifique ;
- Le point de charge nulle de l'adsorbant (pH_{zpc}) : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

➤ **Propriétés de l'adsorbât** :

- La polarité : un soluté polaire a plus d'affinité pour l'adsorbant polaire [41] ;
- La concentration initiale ;
- L'ionisation et la solubilité ;
- Le poids et la taille moléculaire [43].

➤ Propriétés du milieu

Le pH de la solution influe d'une manière significative sur l'affinité d'adsorption [41]. La température du milieu a aussi son effet. Des études antérieures ont montré que la physisorption et la chimisorption sont généralement exothermiques [44]. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermiques [45].

III.5 Différents types d'adsorbants

Les adsorbants qui peuvent avoir un intérêt pratique, sont ceux qui présentent une surface spécifique significative, une bonne sélectivité et un faible coût d'élaboration. Ils peuvent se présenter sous une forme pulvérulente ou granulaire. Les adsorbants industriels les plus répandus sont les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les zéolithes et les argiles. Les caractéristiques physiques de ces adsorbants sont reportées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 Caractéristiques physico-chimiques de quelques adsorbants [46].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (Kg/m ³)
Zéolites	500-800	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4	600 - 750
Gels de silice	600-800	2 - 5	0,4 – 0,5	700 - 800
Alumines activées	200-400	1 - 6	0,3 – 0,6	800 - 950
Charbons actifs	400-2000	1 - 4	0,4 – 0,8	300 - 600

III.6 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption.

Trois modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

III.6.1 Modèle de pseudo premier ordre

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation de Lagergren [47]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.1})$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (\text{I.2})$$

Avec :

q_t (mg/g) : quantité d'adsorbât adsorbée à l'instant t .

q_e (mg/g) : quantité d'adsorbât adsorbée à l'équilibre.

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1.

Les paramètres cinétiques de modèle de pseudo premier ordre, peuvent être obtenus grâce à la représentation :

$\ln(q_e - q_t) = f(t)$ ou k_1 est la pente et $\ln q_e$ est l'ordonnée à l'origine.

III.6.2 Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante [48] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.3)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.4)$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2.

Les paramètres cinétiques de ce modèle, la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation : $t/q_t = f(t)$ ou $1/q_e$ est la pente et $1/k_2 q_e^2$ est l'ordonnée à l'origine.

III.6.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris [49], a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (I.5)$$

Avec

k_i : constante de diffusion intra particulaire. ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

t : temps (min)

On évalue les valeurs de la constante k_i en portant q_t en fonction du temps à la puissance un demi.

III.7. Isothermes d'adsorption

III.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al. [50] ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [51].

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 [9] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.3 présente cette classification.

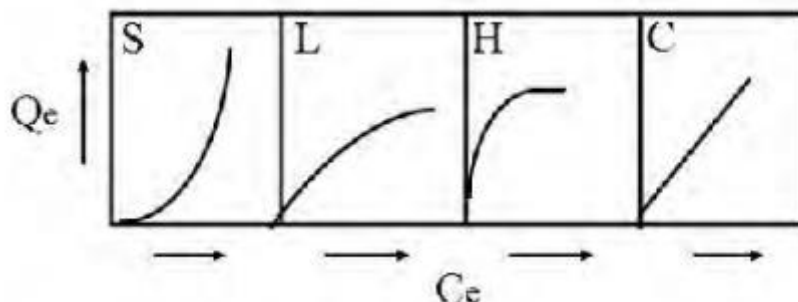


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [50].

avec:

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

i. Isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L \text{ kg}^{-1}$) [51]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

ii. Isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [9]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [51].

iii. Isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

iv. Isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [51].

III.7.2 Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg g^{-1}) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg L^{-1}) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET).

i. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir correspond aux isothermes de type L [52]. L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par l'équation ci-dessous :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l)

q_e : Quantité de l'adsorbât adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

q_m : Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

K_L : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (l/mg)

Les valeurs des paramètres de Langmuir q_m et K_L ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont obtenus en traçant la courbe $1/q_e$ en fonction $1/C_e$.

L'applicabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir d'une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre [53], R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (I.7)$$

$R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables

$R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables

$R_L = 0$ l'adsorption est irréversible

ii. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich [54] suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes avec formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (I.8)$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f \quad (I.9)$$

K_f (mg g⁻¹) est la constante d'adsorption de Freundlich et n est une constante dépendant de la nature de l'adsorbât et de la température. En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

iii. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin [55] tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbât. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (I.10)$$

Avec : $B = RT/b_t$ (J/mol) : Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.

A_T : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale. Les valeurs des paramètres de Temkin B et A_T ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont obtenus en traçant la courbe q_e en fonction $\ln C_e$.

III.8 Adsorption dynamique en système ouvert

III.8.1. Généralités

L'adsorption dynamique peut être réalisée dans plusieurs types de réacteurs. Les procédés les plus souvent utilisés sont le lit fixe filtrant et le lit fluidisé [56].

i. Adsorption en lit fluidisé [56]

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidifié par le flux gazeux, le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur. Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant se doit de posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion. Kalaruban et al (2016) ont utilisé cette technique afin de réduire la présence de nitrates dans une solution aqueuse. L'adsorption du phénol sur des granules de charbon actif contenues dans un lit fluidisé a été étudiée par Kulkarni et al (2013).

ii. Adsorption en lit fixe [56]

C'est une des techniques les plus utilisées pour réaliser une opération d'adsorption. Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placée verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants. La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire la performance d'un lit fixe, elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption (Lezehari et al., 2012).

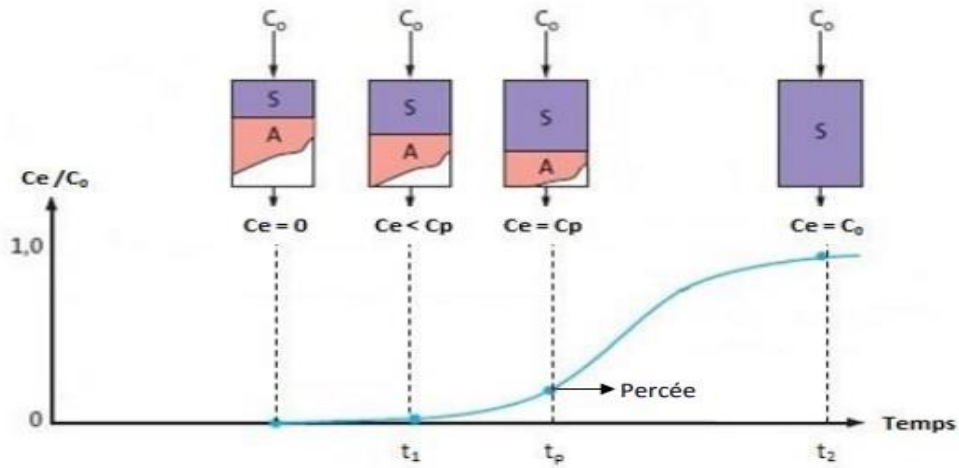


Figure I.4 : Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe ; t_p = temps de percée ; $t_1 < t_p$; t_2 = temps de la saturation de la colonne, C_p = concentration de percée = 5% de C_0 [56].

L'évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs tels que l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur susceptibles de modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques.

III.8.2 Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe

i. Modèle de Thomas [56]

Le modèle de Thomas est très souvent utilisé pour décrire les performances d'un réacteur filtrant (Paudyal et al., 2013). C'est un modèle basé sur l'isotherme de Langmuir et une cinétique de second ordre (Han et al., 2008). Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est limitée par le transfert externe. Le modèle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}q_0m}{Q} - K_{th}C_0t\right)} \quad (\text{I.11})$$

Où K_{th} est la constante de Thomas ($L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$), m est la masse d'adsorbant dans la colonne (g), q_0 est la capacité d'adsorption maximale en phase solide ($mg \cdot g^{-1}$), C_t et C_0 les concentrations respectivement dans l'effluent et dans le flux d'alimentation. La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th}q_0m}{Q} - K_{th}C_0t \quad (\text{I.12})$$

ii. Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson ont établi un modèle théorique afin de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Il est moins compliqué que d'autres modèles, il n'exige aucune donnée détaillée, portée sur les caractéristiques de l'adsorbât, le type d'adsorbant et les propriétés physico-

chimiques de l'adsorption sur lit. Dans le cas de l'adsorption dans un système mono-composé simple, l'équation mathématique de ce modèle est donnée par la forme linéaire (équation 13).

$$\text{Ln} \left(\frac{C_t}{C_i - C_t} \right) = K_{YN}t - t_{1/2}K_{YN} \quad (\text{I.13})$$

Cette approche nécessite le tracé de $\text{Ln} \left(\frac{C_t}{C_i - C_t} \right)$ en fonction du temps pour déterminer les paramètres K_{YN} et $t_{1/2}$.

III.9 Adsorption des colorants sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires suscitent l'intérêt depuis des années, car d'une part, ils sont assez faciles à synthétiser (sous forme de poudre tout au moins), non toxiques et peu coûteux et d'autre part, ils présentent des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques ou bio-organiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, chimiques ou biochimiques. Jusqu'à présent, divers colorants, y compris les colorants anioniques, cationiques et non ioniques, ont été étudiés [57].

Le tableau I.3 présente les différents hydroxydes double lamellaires qui ont été utilisés pour traiter divers Colorants ainsi que leur capacité d'adsorption.

D'après le tableau I.3, Plusieurs facteurs affectent le taux d'élimination des colorants tels que, le pH de la solution, la température, la concentration initiale du composé organique, le dosage du catalyseur etc.... ces facteurs seront expliqués et détaillés plus amplement dans le chapitre qui suit.

Tableau I.3 : Capacités d'adsorption et conditions expérimentales des Hydroxydes Doubles Lamellaires pour l'élimination de solutions aqueuses [57].

HDLs	méthode de synthèse	colorants	pH optimal	Nature d'adsorption	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Modèle cinétique	Isotherme	Réf
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Rouge Congo	—	Endothermique	111,111	Seconde ordre	L	R. Lafi et al.2016
Mg–Al HDL	Hydrothermal	Méthyl Orange	4	—	329,27	Seconde ordre	F	L. Ai et al. 2011
Mg–Al HDL	Coprécipitation	RR, RC, RA 1	—	—	59,49, 37,16, 108	Seconde ordre	L	R.r. Shan et al. 2015
Mg–Al HDL	Coprécipitation	OM, OII, OG	—	Exothermique	1800, 1189, 769	Seconde ordre	—	G. Darmograi et al.2015
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Rouge Brillant K-2BP	4	Endothermique	657,5	Seconde ordre	L	Y. Li et al.2009
Mg–Al HDL	—	Bleu Acide 113	—	—	47	Seconde ordre	L	G.Bascialla et al.2008
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Benzopurpurin 4B	—	Endothermique	153,88	—	—	N. Drici et al.2010
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Bleu Acide 9	—	—	59,5	—	L	A.R. Auxilio et al.2007
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Vert acide 68:1	—	—	99,1	Seconde ordre	L	R.M.M. Santos et al.2013
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Rouge réactif	2-10	—	59,49	Seconde ordre	L	R.r. Shan et al. 2015
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Rouge Congo	4	—	37,16	Seconde ordre	L	R.r. Shan et al. 2015
Mg–Al HDL	Coprécipitation	Rouge Acide 1	9	—	108	Seconde ordre	L	R.r. Shan et al. 2015
Mg ₂ –Al HDL	Coprécipitation	Orange II	—	Endothermique	1265	—	L	M.Bouhent et al.2011
Mg ₂ –Al HDL	Coprécipitation	<i>Vert Bezanyl-F2B</i>	5-9	—	52,08	Seconde ordre	L	M.Bouraada et al.2009
Mg–Fe HDL	Coprécipitation	Jaune GX	—	Endothermique	53,76	Seconde ordre	L	K.Nejati et al.2011
Mg–Ni–Al HDL	Coprécipitation	Orange de Méthyle	6-9	Endothermique	118,5	Seconde ordre	L	H.Zaghouane et al.2012
Ca–Al HDL	Coprécipitation	Jaune Soleil FCF	4	—	398,41	—	L	F.P. de sa et al. 2013
Ni–Fe HDL	Hydrothermal	Bleu d'Evans	—	—	—	—	—	F.B.Saiah et al. 2009
Ni–Al HDL	Coprécipitation	Rouge Brillant X-3B	—	Exothermique	48	Seconde ordre	L	C.Zhang et al.2014
Cu–Al HDL	Coprécipitation	Violet de Methyl 2B	—	—	361	Seconde ordre	L	A.Guzman et al.2016
Zn ₂ –Al HDL	Coprécipitation	Rouge Acide 97	—	—	299,5	Seconde ordre	—	T.Xue et al.2014
Zn ₂ –Al HDL	Coprécipitation	Bleu d'Evans	—	Endothermique	491,93	—	L	R.Marangoni 2009
Zn ₂ –Al HDL	Coprécipitation	Bleu Ciel Chicago	—	Endothermique	501,36	—	L	R.Marangoni 2009
Zn ₂ –Al HDL	Coprécipitation	Bleu Niagara	—	Endothermique	536,13	—	L	R.Marangoni 2009
Zn ₃ –Al HDL	Coprécipitation	Vert Rapide	—	—	51,24	—	F	K. Morimoto 2011
Zn–Mg–Al HDL	Coprécipitation	Orange de Methyl	3	—	883,24	Seconde ordre	L	Y.M. Zheng 2012
HB–Zn–Al HDL	Coprécipitation	Bleu de Méthylène	4	—	30,87	Seconde ordre	L	B. Bi et al. 2011
Fe ₃ O ₄ –Zn–Cr HDL	Hydrothermal	Orange de Methyl	6,4-7,3	—	240,16	Seconde ordre	—	D.Chen et al.2012
Fe ₃ O ₄ –Zn–Cr HDL	Hydrothermal	Orange de Methyl	—	—	528	—	L	D.Chen et al.2012
DA–Mg–Al HDL	Coprécipitation	Orange de Methyl	3	Exothermique	—	Seconde ordre	—	L. Nong et al. 2011
SDBS–Mg–AL HDL	Coprécipitation	Safranine	5-8	—	40,5	Seconde ordre	L	M.Bouraada et al.2008
SDS–Mg–AL HDL	Coprécipitation	Safranine	5-8	—	83,3	Seconde ordre	L	M.Bouraada et al.2008
SDS–Mg–AL HDL	Coprécipitation	<i>Vert Bezanyl-F2B</i>	5-9	—	188,68	Seconde ordre	L	M.Bouraada et al.2009
SDS–Mg–AL HDL	Calcination rehydratation	Bleu direct G-RB	5-10	Endothermique	707,76	Seconde ordre	L	P. Wu et al.2013

Tableau I.3 : Capacités d'adsorption et conditions expérimentales des Hydroxydes Doubles Lamellaires pour l'élimination de solutions aqueuses [57].

SDS-Mg-AL HDL	Coprécipitation	Rouge dispersé 3B	5-10	Endothermique	249.24	Seconde ordre	L	P. Wu et al.2013
SDS-Mg-AL HDL	Coprécipitation	Bleu Basique	5-10	Endothermique	165.11	Seconde ordre	L	P. Wu et al.2013
C-Mg-Fe LDH	Coprecipitation	Orange de Methyl	—	Exothermique	194.9	Seconde ordre	L	C. Peng et al.2015
C-Mg-Fe LDH	Coprecipitation	Brun acide 14	4-11	—	370.0	Seconde ordre	L	Y.Guo et al.2013
C-Mg-Fe LDH	Coprecipitation	Orange G	3-13	Endothermique	378.8	Seconde ordre	L	N.Benselkha 2011
C-Mg-AL LDH	Coprecipitation	C.I. Bleu Acide 9	—	—	194.48	—	L	A.Auxilio et al.2009
C-Mg-Al LDH	Coprecipitation	Bleu Acide 29	—	—	36	—	L	J.Orthman et al.2003
C-Mg-AL LDH	Coprecipitation	Indigo carmin	5-9	—	1343	—	F	L.El Gaini et al 2009
C-Mg-AL LDH	Coprecipitation	Remazol Rouge 3BS	6	Endothermique	134.4	Seconde ordre	L	D.Assouhidou 2012

Partie V : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

V.1 Définition

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle (OH^\bullet) qui peut être produit par différents procédés : chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sonochimique etc.... Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électron ou sur la rupture de double liaisons (additions électrophile). Les molécules organiques sont transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés en CO_2 et H_2O . Compte tenu de la forte réactivité du radical OH^\bullet sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Toutefois, cela peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte activité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes.

V.2 Différents procédés d'oxydation

Selon la phase de la réaction (homogène ou hétérogène) et de la méthode employée pour la production des radicaux HO^\bullet , les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- *Procédés d'oxydation homogène*

Les radicaux sont générés par une réaction chimique, fenton, ozonation à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

- *Photolyse homogène UV*

Ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .

- *Photocatalyse hétérogène*

Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 , ZnO ...

- **Radiolyse**

Des espèces OH^\bullet , H^\bullet , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.

- **Procédés électrochimiques d'oxydation**

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

- **Procédés électriques et sonochimiques**

Ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique de différence de potentielle (DDP) relativement élevée, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température etc... La composition du milieu doit être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des HO^\bullet par des composés organiques et/ou inorganiques. Dans cette étude, notre choix s'est porté sur l'application de la photocatalyse hétérogène en vue d'éliminer les polluants choisis. Ainsi, nous développerons dans ce qui suit cette technique où nous détaillerons, le principe, les mécanismes mis en jeu ainsi que la modélisation du processus.

V.2.1 Procédés photochimiques hétérogènes: Photocatalyse hétérogène

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface. Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont: TiO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS , CeO_2 [34].

V.2.1.1. Mécanisme de la dégradation photocatalytique

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [58]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) (Eq. (1)) (Figure I.5).

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet (Eq. (2)-(4)).

Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet -}$ et par la suite H_2O_2 (Eq. (5)–(7)).

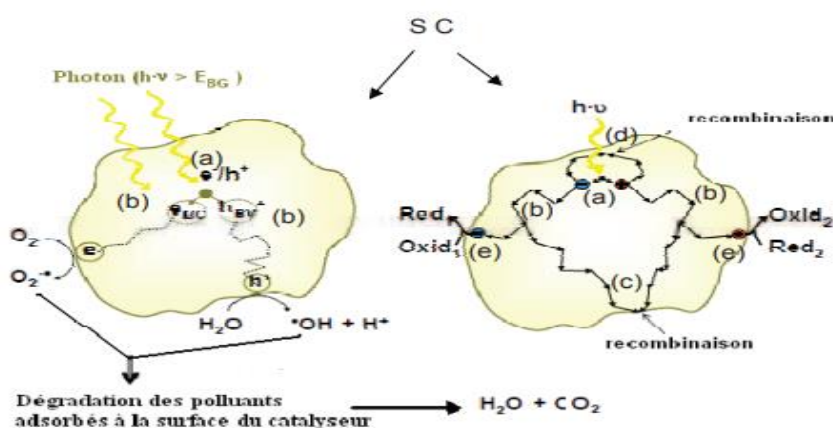
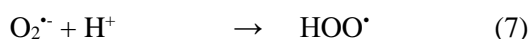
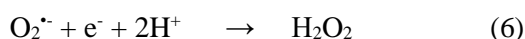
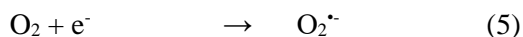
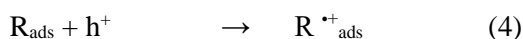
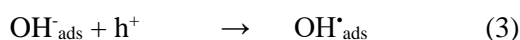
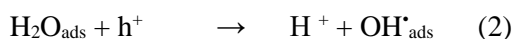


Figure I.5 : Schéma de principe de la photocatalyse [58]:

(a) absorption des photons et formation d'une paire (e^-/h^+), (b) migration de la paire (e^-/h^+) dans le catalyseur, (c) recombinaison de la paire (e^-/h^+) en surface de la particule, (d) recombinaison de la paire (e^-/h^+) dans le bulk de la particule, (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.

V.2.1.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur.

Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, la présence des agents oxydants, la teneur en dopant pour les catalyseurs dopés.

Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [9].

En résumé, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de tenir compte des paramètres ayant une influence notable sur le taux de dégradation.

Le pH et la masse du semi-conducteur ont un effet notable sur la vitesse de dégradation du polluant. Pour le pH, son effet est souvent difficile à interpréter car il va interférer sur différents paramètres. A titre d'exemple, les travaux de Gözmen et al. (2009) portant sur la dégradation photocatalytique par UV/TiO₂/IO₄ de deux colorants, ont montré que son effet est insignifiant pour l'un et que pour l'autre son effet ne dépend pas seulement de la charge à la surface du TiO₂ mais aussi de la formation de radicaux hydroxyles libres [59].

Quant à la masse (m) du semi-conducteur, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement. Les vitesses de réactions de dégradation sont directement proportionnelles à la masse (m) du semi-conducteur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.

Par conséquent, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Pour une concentration élevée en semi-conducteur, la vitesse de dégradation atteint un maximum, de ce fait il n'est plus nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur [60].

V.2.1.3 Cinétiques de dégradation photocatalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène [61] et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique du polluant sur le semi-conducteur.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption est fixe à l'équilibre,
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption,
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface,
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution,
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique (r) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du semi-conducteur, notée (q_e), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté (θ).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{q_e}{q_{max}} = k_{app} C \quad (I.14)$$

La combinaison de l'équation de Langmuir (6) et (eq 13) conduit à la relation 14.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (I.15)$$

Pour des faibles concentrations ($K_{ads} C \ll 1$) l'intégration de l'équation (14) conduit à une équation cinétique de premier ordre (15).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -k_r K_{ads} t = -k_{app} t \quad (I.16)$$

La combinaison des équations 13 et 14 conduit à une relation linéaire (16)

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r k_{ads}} + \frac{C_i}{k_r} \quad (I.17)$$

La constante de vitesse apparente (k_{app}) est déterminée à partir du tracé de $\ln(C_t/C_i)$ en fonction du temps, quant aux constantes k_r et k_{ads} , elles sont déterminées à partir du tracé de $1/k_{app}$ en fonction de C_i .

V.2.1.4 Dégradation photocatalytique des colorants par les hydroxydes doubles lamellaires

Des exemples d'études sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires sont inscrits dans le Tableau I.4. Bien qu'il soit difficile de comparer ces études réalisées dans des conditions assez différentes, les matériaux de type HDLs semblent être des catalyseurs efficaces pour la dégradation photocatalytique des colorants [57,62].

Tableau I.4 : Résumé des études sur la dégradation photocatalytique des colorants par les matériaux à base d'Hydroxydes Doubles Lamellaires [57,62].

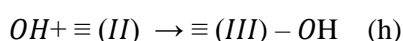
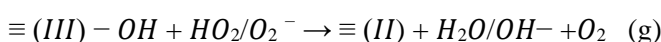
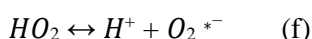
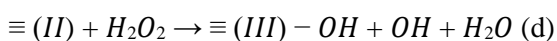
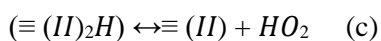
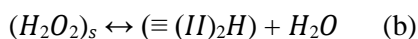
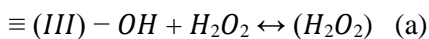
Photocatalyseur	Type du polluant	Concentration initiale	Source de la lumière	Temps d'irradiation	Taux de dégradation (%)	Réf
Zn-Ni LDH	Bleu de méthylène	20 ppm	Lumière visible/400 W lampe xenon	3h	90,4	S. Megala et al. 2019
Mn-Cr LDH	Bleu de méthylène	30 mg/L	UV-lumière visible/70 W WDL lampe	5h	92	Z. Timar et al. 2017
Cu-Al LDH	Violet de Methyl 2B	100 mg/L	Lumière UV / lampe UV (365nm)	100 min	100	A. Guzman et al. 2016
Bi-Zn-Cr-LDH	Bleu de méthylène	2 ppm	Lumière visible/200 W lampe xenon	2h	99	M. Dinari et al. 2017
La-Zn-Cr LDH	Bleu de méthylène	2 mg/L	Lumière visible/200 W lampe xenon	2h	75	M. Dinari et al. 2016
Co-Zn-Al LDH	Orange II	30 ppm	UV-lumière visible/7 W lampe UV	12h	94	S. Kim et al. 2017
Cu-Zn-Al LDH	Orange II	30 ppm	UV-lumière visible/7 W lampe UV	12h	77	S. Kim et al. 2017
Ti-Ni-Co LDH	Rhodamine B	1x10 ⁻⁵ mol/L	Lumière visible/300 W lampe tungsten	1h	99,8	P.R.Chowdhury et al.2017
Ti-Ni-Co LDH	Rouge Acide G	1x10 ⁻⁵ mol/L	Lumière visible/300 W lampe tungsten	1h	99,6	P.R.Chowdhury et al.2017
Mg-Al MMO	Bleu de méthylène	15 ppm	Lumière visible	280 min	38	M.Sanchez-cantu et al.17
Zn-Al MMO	Rhodamine B	10 mg/L	UV-lumière solaire/15 W lampe Hg	1,5h	100	H.Bessaha et al. 2018
Zn-Al MMO	Orange II	0,21 mM	Irradiation UV/200 W lampe mercury	100 min	74,3	L.Zhang et al. 2016
Zn-Cu-Cr MMO	Rhodamine B	4,5 mg/ L	Lumière visible/300 W lampe Xenon	9h	91	Y. Meng et al. 2017
Ni-Fe-Mn MMO	Bleu de méthylène	20 ppm	Lumière visible/120W lampe LED	1h	91,5	R.Dou et al. 2018
Ni-Co-Fe MMO	Bleu de méthylène	50 mg/ L	Lumière solaire/200 W lampe xenon	640 min	96,8	D.Pan et al. 2018
Ce-Zn-Al MMO	Rhodamine B	10 mg/L	Lumière solaire/500 W lampe xenon	4h	97,8	J.Zhu et al. 2016
Co-Mn-Fe MMO	Bleu de méthylène	50 mg/ L	Lumière visible/ lampe LED	2h	53,3	D.Huang et al. 2018
TiO ₂ /Mg-Zn-Cr LDH	Rouge Congo	100 mg/ L	Lumière visible/300 w CEL-HXF300 Xenon	40min	98	C.Ma et al. 2017

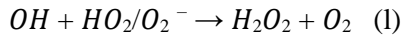
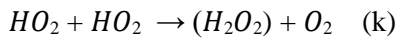
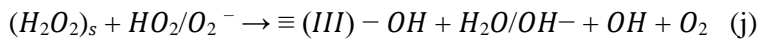
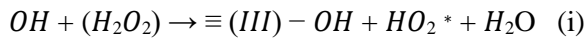
V.2.2 Procédés de Fenton

Parmi les procédés d'oxydations avancées, les plus couramment étudiées et appliquées pour le traitement des effluents industrielles, on trouve le procédé Fenton qui utilise le fer comme catalyseur et l'eau oxygénée H_2O_2 comme oxydant. La réaction de Fenton a été découverte en 1849 par H.J.H Fenton, il a utilisé le fer en combinaison avec l'eau oxygénée pour oxyder l'acide tartrique. Cette réaction n'a pas été appliquée comme processus de dégradation des molécules organiques qu'à la fin de 1960. Récemment, la réaction de Fenton a été efficacement utilisée dans le processus de traitement des eaux usées pour éliminer de nombreux micropolluants persistant dans les eaux usées [63].

V.2.2.1 Oxydation Fenton hétérogène [8, 10,64]

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques. Le mécanisme de décomposition de H_2O_2 dans la réaction de Fenton hétérogène est encore bien moins connu qu'en système homogène. La plupart des auteurs considèrent que la décomposition de H_2O_2 suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène (Lin et Gurol, 1998; Kwan et Voelker, 2003). Selon le mécanisme radicalaire proposé par Lin et Gurol (1998) pour la goethite, la réaction est initiée par la formation d'un complexe précurseur entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les groupes $\equiv Fe(III)-OH$ à la surface de l'oxyde (équation a), passant par un état excité (équation b). Sa dissociation conduit au radical hydroperoxyde qui va réagir immédiatement avec d'autres composés. Par conséquent, la réaction inverse de l'équation (c) peuvent être considérée comme négligeable. Le fer réduit peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène, comme indiqué par les réactions (d) et (e). La réaction (e) est cependant plus lente que la réaction (d). Les radicaux hydroxydes et hydroperoxydes générés par ces réactions peuvent à leur tour réagir avec les sites $Fe(II)$ et $Fe(III)$ en surface selon les réactions (g) et (h) ou avec les polluants. Ces radicaux libres peuvent aussi réagir avec H_2O_2 (réactions i et j) et enfin avec eux-mêmes, par les réactions de terminaison (k) et (l).





V.2.2.2 Catalyseurs Fenton hétérogène [8, 10,64]

Une grande variété de matériaux tels que les argiles et le charbon actif a été utilisée comme supports de fer dans le procédé Fenton hétérogène. Outre ces deux matériaux étudiés dans la littérature, on peut également citer les alumines, les gels de silices, les zéolites et les oxydes de fer. Les oxydes de fer en particulier sont utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes dans les systèmes d'oxydation par Fenton en raison de leur abondance et faible coût. En effet, en présence de dioxygène, le fer conduit à la formation de trois oxydes : la wustite FeO, la magnétite Fe₃O₄, l'hématite Fe₂O₃ et la goethite FeOOH. La magnétite est beaucoup plus choisie comme support minéral de fer en raison de la présence de Fe (II) dans sa structure. La goethite était le premier type d'oxyde de fer étudié en tant que catalyseur Fenton hétérogène efficace. Il est utilisé en raison de (i) sa capacité à fonctionner dans une large gamme de pH, (ii) sa grande stabilité thermodynamique et (iv) sa disponibilité à prix relativement bas.

Une autre variété de supports poreux du catalyseur Fenton hétérogène est la classe des aluminosilicates hydratés cristallins et microporeux dénommés zéolites. L'avantage des zéolites sur les autres supports est la facilité dans la préparation des catalyseurs zéolite/fer en raison des capacités d'adsorption et d'échange d'ions de la zéolite. Les matériaux argileux sont des matériaux naturels disponibles en abondance à un coût considérablement faible. Les argiles sont utilisés comme support des catalyseurs Fenton essentiellement parce qu'ils ont une capacité d'échange cationique et une surface spécifique relativement élevée mais également une grande stabilité chimique et mécanique et des propriétés superficielles et structurales diversifiées. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence des cations dans l'espace interfoliaire.

Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution des cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

V.2.2.3 Paramètres influençant la réaction Fenton [8, 10,64]

Le pH, la température, la concentration initiale des réactifs (peroxyde d'hydrogène et fer) et la concentration du polluant sont les principaux paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé Fenton à dégrader les polluants organiques.

a) pH

L'efficacité du procédé Fenton dépend fortement des conditions opératoires. En effet, la forme des espèces ferrique et ferreuse à plus grande concentration présente en solution est fonction du pH du milieu. L'influence du pH sur l'élimination d'effluents contenant des colorants par le procédé Fenton a été largement étudiée et rapportée dans la littérature. Le pH optimum du procédé Fenton est plus ou moins connu. La valeur optimale du pH pour ce procédé, trouvée par plusieurs auteurs tourne autour de 3.

b) Concentration de H₂O₂

La concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle crucial dans le processus de dégradation puisqu'il présente la source principale des radicaux hydroxyles OH° durant processus de Fenton. En général, il a été observé que le pourcentage de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, dû à l'effet piègeur des radicaux hydroxyles par H₂O₂ en excès et l'auto décomposition de H₂O₂ en O₂ et H₂O, les radicaux hydroxyles diminuent. Toutefois, pour des concentrations plus élevées de H₂O₂, l'efficacité de dégradation reste pratiquement inchangée voir diminuée. En effet, à haute concentration de H₂O₂, le radical hydroxyle préfère réagir avec le H₂O₂ qu'avec les composés organiques, en formant d'autres radicaux qui ont des potentiels d'oxydation significativement plus faible que celui du radical hydroxyle.

c) Concentration du catalyseur

Habituellement, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. Cependant, le catalyseur ne peut pas être ajouté sans aucune limitation, l'utilisation excessive de catalyseur dans le processus Fenton hétérogène peut avoir un effet négatif pendant le traitement des eaux, c'est-à-dire que l'effet de piégeage peut se produire.

d) Concentration des contaminants

Généralement, le taux de dégradation diminue en augmentant la concentration initiale du polluant. En effet, le polluant peut occuper des sites actifs de fer sur la surface du catalyseur au détriment de H₂O₂, ce qui entraîne une diminution de la production de OH°.

V.2.2.4 Application de catalyseurs de type hydroxyde double lamellaire pour l'élimination de colorants en procédé Fenton.

Le tableau I.5 [62] montre les différents hydroxydes doubles lamellaires utilisés pour l'élimination des colorants par le procédé Fenton. La dégradation est fortement influencée par les facteurs cités précédemment. Ces paramètres seront étudiés dans la partie expérimentale pour la dégradation du colorant Rouge Cochenille A.

Tableau I.5 : Résumé des différents Hydroxydes Doubles Lamellaires employés pour le procédé Fenton [62].

Catalyseurs	Polluants	pH approprié	Temps de réaction	Taux de dégradation (%)	Recyclabilité	Réf
Fe-Al LDH	Bisphenol A	2	1h	100	Diminué à 95% après 4 utilisations	P. Zhong et al. 2019
Ni-Fe LDH	Bleu de Méthylène	2	1h	100	NA	Q. Wang et al. 2018
Co-Fe LDH	Nitrobenzène	2,7	3h	100	Diminué à 95% après 5 utilisations	J. Bai et al.2017
Co-Fe LDH	Rouge Direct 23	4-10	0,5h	95,6	Presque inchangé après 3 utilisations	F. Chen et al. 2017
Cu-Al LDH	Orange de Méthyl	NA	1,5h	100	Diminué à 20,4% après 5 utilisations	J. Li et al. 2017
Zn-Cr LDH	Rhodamine B	pH Neutre	3,5h	99	NA	N.T. Thao et al.2017
Cu-Zn-Fe LDH	Paracétamol	NA	10h	100	NA	H. Lu et al.2016
Cu-Mg-Fe LDH	Ethylbenzène	7,0	6h	96,1	Diminué à 93,8% après 5 utilisations	J. Yan et al.2019
Cu-Ni-Fe-La LDH	Florfenicol	NA	4h	96,8	Pas de perte après 5 utilisations	T. Chen et al. 2019
Co-Cu-Al LDH	BM /OII	8,0	7h	95	Diminution légère après 4 utilisations	J. Fahel et al.2016
Co-Mn-Fe LDH	Direct Scarlet 4BS	3	1h	97	Diminution très légère après 4 utilisations	X. Wu et al. 2018
Fe ₃ O ₄ /Co-Cr LDH	MB/RB 5	7,0	3h	90	Plus de 90% après 5 utilisations	R.G.L. Gonçalves et al.2019
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Mg-Fe LDH	Orange de Méthyl	3	1h	100	Diminution très légère après 25 utilisations	Z. Shan et al.2017

V.3 Etudes antérieures sur les colorants choisis dans cette étude

Les deux colorants utilisés dans cette étude sont le rouge cochenille A, colorant anionique et le Bleu de méthylène, colorant cationique. Dans cette partie nous présentons une recherche bibliographie sur les différentes techniques utilisées pour dégrader les colorants utilisés dans cette étude.

Les résultats trouvés sont résumés dans ce qui suit:

V.3.1 Le rouge cochenille A

La dégradation du rouge cochenille A (colorant azoïque) par adsorption a été étudiée dans la littérature. Dans ce qui suit, nous citons quelques exemples avec un résumé des résultats trouvés:

Ning Li et al (2012) [63] ont étudié l'influence de quelques paramètres opérationnels, tels que le temps de contact, la concentration initiale et le pH sur la dégradation du colorant RC A en utilisant un nouveau copolymère polyamidoamine-cyclodextrine (PAMAM-CD). Les résultats montrent que le PAMAM-CD présente une capacité d'adsorption très élevée vis-à-vis le RC A. La capacité d'adsorption du RC A était de 254,3 mg.g⁻¹ lorsque la concentration initiale de la solution de RC A était de 340 mg.L⁻¹ à 288 K. La capacité d'adsorption atteint son maximum à un pH inférieur à 5. La vitesse d'adsorption était rapide et plus de 52% de la valeur d'adsorption à l'équilibre s'est produite dans les 15 premières minutes à 308 K.

Kunkun Zhu et al (2013) [64] ont utilisé les écailles de poisson Tilapia bouillies en milieu alcalin pour préparer un adsorbant pour l'élimination du colorant azoïque RC A. L'adsorption du RC A par l'adsorbant préparé a été réalisée sous différentes concentrations initiales de colorant, doses d'adsorbant en écailles de poisson, températures et conditions de pH. Le modèle de Freundlich a très bien représenté les données expérimentales. Les études cinétiques ont indiqué que le processus d'adsorption suivait le modèle de pseudo-second ordre et la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant en écailles de poisson était de 134,40 mg g⁻¹. L'étude thermodynamique de l'adsorption a indiqué que le processus d'adsorption était un processus spontané et exothermique.

Zichao Li et al (2019) [65] ont utilisé un adsorbant à base de chitosan/nanobibres de polyamide pour l'élimination du colorant RC A. Les résultats obtenus ont montré que cet adsorbant présente des capacités d'adsorption de 222.4, 261.3, 352.8, 482.2 mg.g⁻¹ pour différentes températures et que celles-ci étaient plus élevées par rapport au colorant noir RB5 qui étaient de 198,6 ; 267,7 ; 288,2 ; 352,5 mg.g⁻¹ pour les mêmes températures.

V.3.2 Le bleu de méthylène

Dans le paragraphe suivant nous présentons quelques résultats obtenus lors de travaux portant sur la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène.

S. Megala et al (2019) [66] ont étudié la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse sous irradiation par la lumière visible en utilisant Zn-Ni hydroxyde double

lamellaire comme photocatalyseur. Une dégradation de 90,4% a été atteinte après 3 heures d'irradiation et ce pour une concentration initiale en colorant de 20 mg.L⁻¹.

L'étude de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène a été menée par *M. Dinari et al (2017)* [67] en utilisant le matériau Bi-Zn-Cr-LDH comme photocatalyseur sous la lumière visible. Les résultats ont montré une dégradation de 99 % après 2 heures d'irradiation pour une concentration initiale de 2 mg.L⁻¹ en bleu de méthylène.

M. Sánchez-Cantú et al (2017) [68] ont utilisé l'hydroxyde double lamellaire calciné Mg-Al pour la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène. Il a été rapporté qu'après 280 minutes d'irradiation sous la lumière visible, le taux d'élimination du bleu de méthylène est 38% pour une concentration initiale de 15 mg.L⁻¹ en colorant.

V.4 Comparaison des différents procédés

Un procédé idéal, adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas, l'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du procédé employé.

Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs. C'est pour l'ensemble des critères évoqués dans ce paragraphe que nous avons choisi de faire une étude comparative entre les différents procédés examinés dans cette étude. En résumé, Les grand avantages et inconvénients de chaque procédé sont représentés dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Performance des procédés pour la dégradation des polluants organiques réfractaires [8, 69,70].

Techniques	Avantages	Inconvénients
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant
Fenton	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organiques. Requiert un apport constant en H ₂ O ₂ ; régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ .	Requiert un apport constant en H ₂ O ₂ ; régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H ₂ O ₂ .
Photocatalyse hétérogène	Installation simple; dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; nécessité de récupération du catalyseur après réaction; efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.

Conclusion

L'augmentation de la pollution de l'environnement est généralisée avec en cause les diverses activités humaines ainsi que les événements naturels. Cela entraîne une détérioration de la qualité des ressources en eau et complique la production de l'eau potable. L'élimination de polluants d'origines très variées dans les eaux devient alors de plus en plus nécessaire.

Dans ce chapitre, nous avons rapporté des généralités sur les procédés utilisés dans cette étude pour l'élimination des colorants choisis. Il s'agit des procédés : adsorption, fenton hétérogène et photocatalyse hétérogène.

L'étude bibliographique a montré que les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux parfaitement adaptés pour l'élimination des colorants.

Pour le présent travail, les matériaux composites Zn-Fe, Mg-Fe et Zn-Al ont été choisis pour l'élimination des colorants.

Références bibliographiques

- [1] : F. Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdennouri, N. Barka, Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, *J. Taibah Univ. Sci.* 11 (2017) 90-100.
- [2] : X. Tao, D. Liu, W. Cong and L. Huang, Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement, *Appl. Surf. Sci.* 457 (2018) 572-579.
- [3] : M. Shamsayei, Y. Yamini and H. Asiabi, Fabrication of zwitterionic histidine/layered double hydroxide hybrid nanosheets for highly efficient and fast removal of anionic dyes, *J. Colloid Interface Sci.* 529 (2018) 255-264.
- [4] : M. Bouraada, M. S. Ouali and L. C. de Menorval, Dodecylsulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated hydrotalcites as adsorbent materials for the removal of BBR acid dye from aqueous solutions, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2016) 397-404.
- [5] : L. Ai, C. Zhang and L. Meng, Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg–Al layered double hydroxide, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 4217–4225.
- [6] : Q. Fang and B. Chen, Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 8941-8951.
- [7] : R. Miandad, R. Kumar, M. A. Barakat, C. Basheer, A. S. Aburizaiza, A. S. Nizami and M. Rehan, Untapped conversion of plastic waste char into carbon-metal LDOs for the adsorption of Congo red, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 402-410.
- [8] : H.I. Hamoud, Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton, thèse de doctorat à l'université de Lorraine, 2018.
- [9] : N. Bouanimba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, thèse de doctorat à l'université de Constantine 1, 2014.
- [10] : F. A. Velichkova, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, thèse de doctorat à l'université de Toulouse, 2014.
- [11] : I. Sayah, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaboré par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, thèse de doctorat à l'université de technologie Belfort-Montbéliard, 2017.
- [12] : Y. F. Tao, W. G. Lin, L. Gao, J. Yang and J. H. Zhu, Low-cost and effective phenol and basic dyes trapper derived from the porous silica coated with hydrotalcite gel, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 554–561.
- [13] : F. P. Jiao, Z. D. Fu, L. Shuai and X. Q. Chen, Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl-CO₃ layered double hydroxides, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 476-482.
- [14] : M. A. Djebbi, M. Braiek, P. Namour, A. B. H. Amara and N. Jaffrezic-Renault, Layered double hydroxide materials coated carbon electrode: New challenge to future electrochemical power devices, *Appl. Surf. Sci.* 386 (2016) 352-363.
- [15] : I.V. Vrcek, Z. Bajza, Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 50 (2001) 15-18.
- [16] : M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 105 (2013) 199-206.

- [17] : I. Arslan, Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation, *J. Hazard Mater.* 85 (3) (2001) 229-24.
- [18] : G.M. Walker, L.R. Weatherley, COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 125-131.
- [19] : U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere.* 15 (1986) 479-491.
- [20] : E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat à l'université de Marne-La Vallée, 2004.
- [21] : R. Defosse, Colorants et pigments, *Techniques d'ingénieur A* 3233 P : 2-3.
- [22] : L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism » 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- [23] : M. Belhadj, Etude de la pollution de oued Cheliff et traitement par plasma Glidarc des rejets industriels de la BCR, Thèse doctorat à l'université de Mostaganem, 2007.
- [24] : C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 140 (2001) 87-92.
- [25] : S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds». *Mutat. Res.* 465 (2000) 11-26.
- [26] : S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, (1994).
- [27] : N.J. Willmott , J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *JSDC*, 114 (1998) 38-41.
- [28] : S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutat. Res.* 506-507 (2002) 55-63.
- [29] : S.Touati, Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate, thèse de doctorat à l'université d'Oran, 2013.
- [30] : H.F.W. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical magazine*, 39 (1973) 377-389.
- [31] : T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A.Tsunashima, Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *React. solids.* 5 (1988) 219-228.
- [32] : C.Le Bail, J.H.Thomassin, J.C. Touray, Hydrotalcite-like solid solutions with variable SO₄⁻² and CO₃⁻² contents at 50° C. *Phys. Chem. Miner.* 14(4) (1987) 377-382.
- [33] : N. Drici, Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés, thèse de doctorat à l'université d'Oran, 2013.
- [34] : F. Aoudjit, Synthèse et Caractérisation de matériaux mésoporeux types ZSM-5, Mordénite, Faujasite, HMS, HDL ... Applications aux phénomènes d'adsorption de tensioactifs en phase liquide, thèse de doctorat à l'université de Boumerdes, 2019.
- [35] : *Technique d'ingénieur. Opération unitaire JB 2*, J 2730 (2008).
- [36] : S.E. Chitoure, *Chimie physique des phénomènes de surface*, (1979).

- [37] : R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photoréacteurs pilote, Thèse de doctorat à l'université Claude Bernard – Lyon, 2006.
- [38] : A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, *J. Hazard. Mat.* 168 (2009) 304-309.
- [39] : L. Abramian, H. El-Rassy, Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 403-410.
- [40] : H. Kusic, M. Jovic, N. Kos, N. Koprivanac, V. Marin, The comparison of photooxidation processes for the minimization of organic load of colored wastewater applying the response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 189-202.
- [41] : M.Meinck, Les eaux résiduaires industrielles. Ed.Tec. et Doc (Masson et Cie), Paris, 1982.
- [42] : J.C. Boeglin, Traitement physicochimiques de la pollution soluble. Technique d'ingénieur G 1271.
- [43] : W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées et industrielles. Ed. Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 1982.
- [44] : A. Tassit, H. Lounici, N. Abdi, N. Mameri, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (*streptomyces rimosus*), *J. Hazard.Mater.* 183 (2010) 35-43.
- [45] : S.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces. Volume II. Ed. OPU, Alger, 1992.
- [46] : M. Miguet, Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire, Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, France, 2015.
- [47]: H.L. Song, F.P. JIAO, X.Y. JIANG, J.G. YU, X.Q. CHEN, S.L. DU, Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 3337- 3345.
- [48]: Y.S. Ho, D.A.J. Wasse, C.F. Forster, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Env. Tech.* 17 (1996) 71-77.
- [49]: Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf Environ Prot.* 76 (1998) 183-191.
- [50]: C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 766–778.
- [51]: G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *J. Appl. Geochem.*, 22 (2007) 249-275.
- [52]: Y.S. Ho, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [53]: C. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 97–110.
- [54]: R. Leyva-Ramos, L. Fuentes-Rubio, R. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62 (1995) 64-67.
- [55]: S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 222–333.

- [56] : L. Zhao, Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.
- [57] : Z. Yang, F. Wang, C. Zhang, G. Zeng, X. Tan, Z. Yu, Y. Zhong, H. Wang, F. Cuia, Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review, *RSC Adv.*, 6, 2016, 79415.
- [58] : S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [59] : B. Gozmen, M. Turabik , A. Hesenov , Photocatalytic degradation of basic red 46 and basic yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1487- 1495.
- [60] : S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, L. Perez-Estrada, Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant, *J. Hazard. Mat.* 146 (2007) 440-446.
- [61] : R.S. Juang, S.H. Lin, P.Y. Hsueh, Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 820.
- [62] : Z. Yang, C. Zhang, G. zeng, X. Tan, H. Wang, D. Huang, K. yang, J. Wei, C. Ma, N. Kai, Design and engineering Layered Double Hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review, *J. Mater. Chem. A*, 2020.
- [63] : Z. Manaa, Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif, 2020.
- [64] : G.M.R. Kpinsoton, Elaboration de catalyseurs à base de charbons actifs et de latérites pour la dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène, thèse de doctorat, Université de Burkina Faso, 2019.
- [65]: N. Li, X-M. Lei, Adsorption of ponceau 4R from aqueous solutions by polyamidoamine–cyclodextrin crosslinked copolymer, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 74 (2012) 167–176.
- [66] : K. Zhu, X. Gong, D. He, B. Li, D. Ji, P. Li, Z. Peng, Y. Luo, Adsorption of Ponceau 4R from aqueous solutions using alkali boiled Tilapia fish scales, *RSC Adv*, 3, 2013, 25221.
- [67] : Z. Li, L. Sellaoui, G. L. Dotto , A. Ben Lamine , A. Bonilla-Petriciolet , H. Hanafy, H. Belmabrouk , M. S. Netto , A. Erto, Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model, *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 165-170.
- [68] : S. Megala, S. Prabhu, S. Harish, M. Navaneethan, S. Sohila, R. Ramesh, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 385–393.
- [69] : M. Dinari, M. M. Momeni, Z. Bozorgmehr, S. Karimi, *J. Iran. Chem. Soc.* 14 (2017) 695–701.
- [70] : M. Sánchez-Cantú, M. E. Hernández-Torres, A. Castillo-Navarro, E. Cadena-Torres, E. Rubio-Rosas, J. M. Gracia-Jiménez, F. Tzompantzi, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 1–8.
- [71] : S. Saaidia, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar- Annaba, 2018.
- [72] : J. Osnick, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation de matériaux HDL

Introduction

La co-précipitation est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre pour la préparation de matériaux de type HDL. Elle consiste à précipiter les sels métalliques pris en proportions adéquates par addition d'une solution basique.

Cette partie vise à comprendre l'influence de certains paramètres sur la formation des phases HDL, à savoir : la méthode de synthèse (méthodes de coprecipitation), effet de l'ajout des réactifs, la nature des cations divalents et trivalents, la concentration en sels métalliques et le pH de synthèse en vue de leur application dans le traitement des eaux polluées et ce par différents procédés : adsorption, fenton hétérogène et photocatalyse hétérogène.

Nous allons donc nous intéresser dans un premier temps à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zinc II et Fer III par différentes méthodes de coprecipitation à savoir : coprecipitation à pH constant (nommée pH Cst), coprecipitation directe (nommée CD) et coprecipitation à pH variable (nommée pH Var 1). Nous pouvons distinguer les méthodes « pH Var 1 » et « CD » pour lesquelles la différence réside dans la vitesse d'ajout de la solution basique dans la solution cationique. Ainsi, dans le premier cas, la réaction s'apparente à une titration des cations divalents et trivalents. Dans le second cas, les deux cations précipitent simultanément. L'effet de l'ajout des réactifs est réalisé en ajoutant lentement la solution cationique dans la solution basique. Cette méthode sera désignée dans la suite du manuscrit « pH Var 2 ». La méthode de coprecipitation « pH Var 2 » a été menée afin d'étudier l'effet de certains paramètres sur la formation des phases HDL en faisant varier d'une part la nature des cations divalents et trivalents (M^{II}/M^{III} : Zn^{+2} , Ni^{+2} et Mg^{+2}/Fe^{+3} et Al^{+3}), et d'autre part le pH de synthèse et la concentration en sels métalliques. En deuxième lieu nous nous intéresserons à la caractérisation des matériaux synthétisés par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Les trois voies de synthèse les plus utilisées sont représentées schématiquement sur la Figure (II.1) [1].

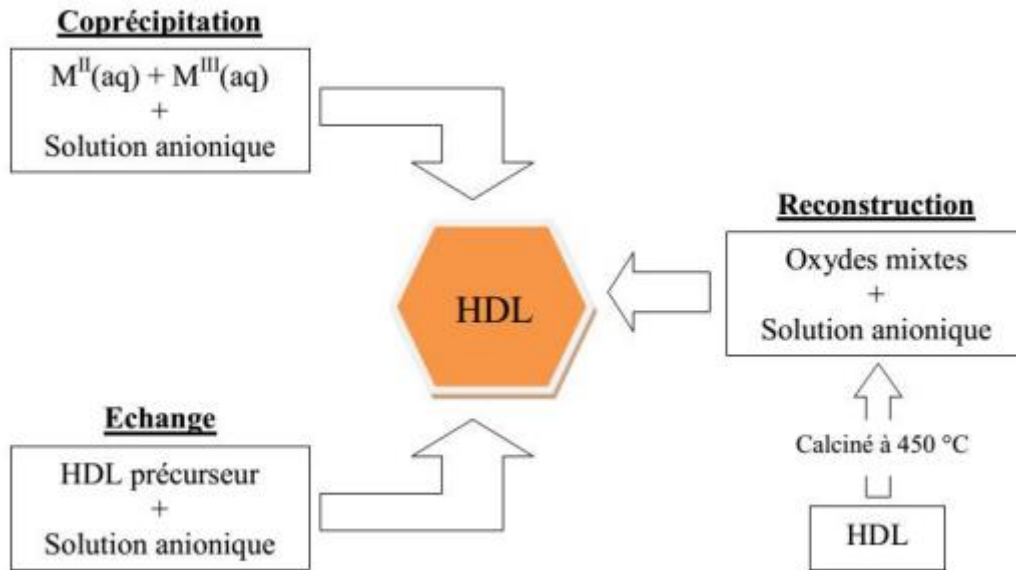


Figure II.1 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [1].

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires utilisée dans ce travail est la méthode de co-précipitation, selon la méthode décrite par Reichel, et Bruna et al., [2,3]. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent (M^{II+}) et le second un élément trivalent (M^{III+}). Les sels des métaux sont dissouts dans de l'eau distillée en proportion adéquates ; rapport molaire fixé : M^{II+}/M^{III+} égal à 2.

Le mélange est alors maintenu sous agitation mécanique pendant 90 minutes à température ambiante. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60-70°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux. Le gel ainsi obtenu est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer toute traces d'ions excédentaires de chlorures et sodium. Le solide obtenu est ensuite séché dans une étuve à 70°C pendant une nuit, puis broyé dans un mortier.

Les différentes étapes de préparation de nos matériaux sont regroupées dans la figure II.2 :

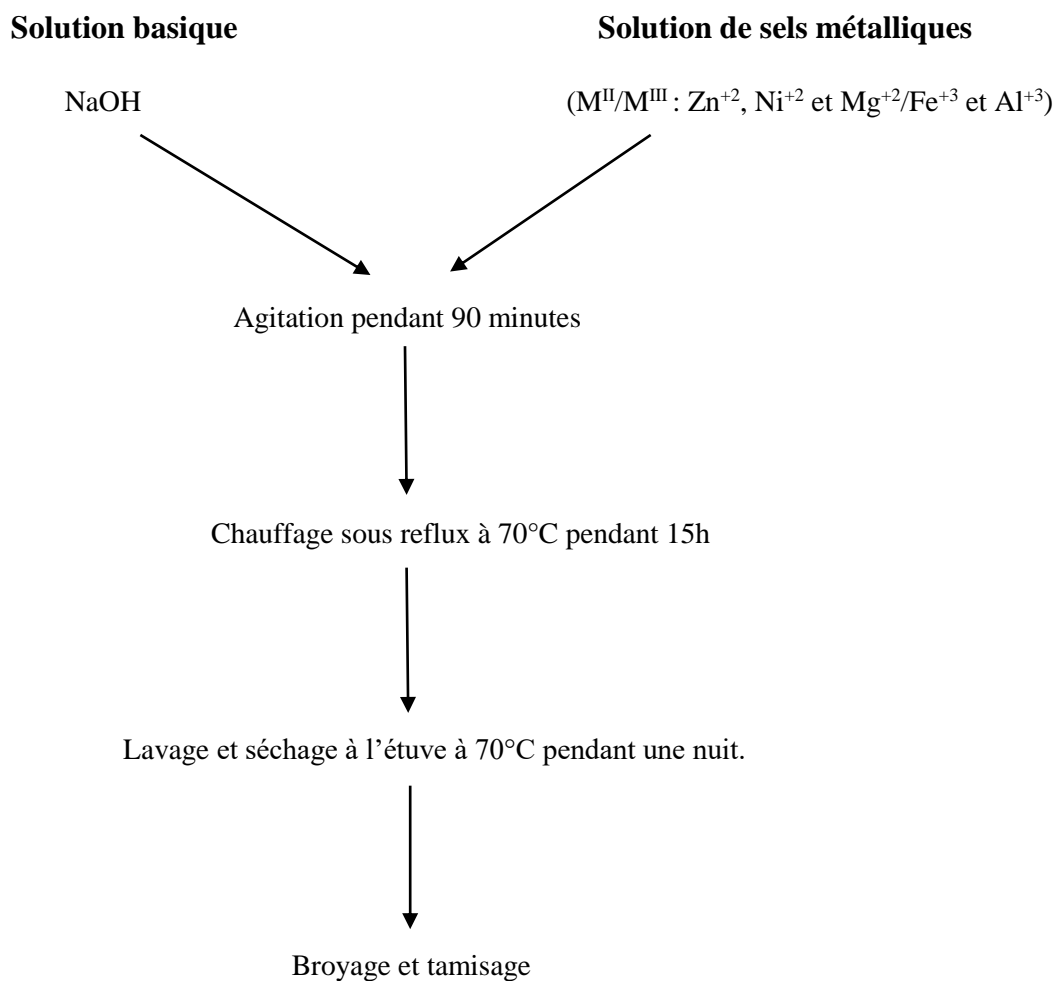


Figure II.2 : Organigramme récapitulatif de la méthode de préparation des matériaux par la méthode de coprécipitation.

Les réactifs utilisés pour la préparation de nos matériaux sont de grade analytique et sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux

Réactif	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Chlorure de nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	98%	Biochem
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	98%	Biochem
Chlorure de magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	99%	Panreac
Chlorure de fer III	FeCl ₃ .6H ₂ O	97%	Panreac
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃ .6H ₂ O	99%	Biochem
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Panreac

Trois modes de coprécipitation ont été utilisés dans cette étude, à savoir : coprécipitation à pH constant, coprécipitation directe et coprécipitation à pH variable. Dans ce qui suit, nous allons détailler le protocole expérimental pour chaque mode de synthèse de coprécipitation ainsi que les différents paramètres de synthèse qui influent sur la formation des phases HDL cités précédemment.

- ***Zn-Fe HDL synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant :***

Cette méthode consiste à additionner deux solutions goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur constante (pH = 8). La première solution contient un mélange de sels de chlorures d'un métal divalent $Zn(Cl)_2$, (0.14 moles) et de sels de chlorures d'un métal trivalent $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ (0.07 moles) dissous dans 100 ml d'eau distillée. La deuxième solution contient de l'hydroxyde de sodium (2M) dissous dans 200 ml d'eau distillée. L'addition s'effectue à température ambiante sous une forte agitation magnétique [2].

- ***Zn-Fe HDL synthétisé par la méthode de coprécipitation directe :***

L'ajout de 200 ml de NaOH (2M) dans la solution mélangée contenant 0,14 mol de $Zn(Cl)_2$, 0,07 mol de $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ et 100 ml d'eau distillée sous agitation est effectuée de façon immédiate comme décrit par F. Xie et al [4]. Le pH final de la suspension est d'environ 8,30.

- ***Zn-Fe HDL synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH variable :***

Deux solutions ont été préparées. La solution 1 contenait un mélange de 0,14 mole de chlorure de zinc $Zn(Cl)_2$, 0,07 mole de chlorure de fer $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ et 100 ml d'eau distillée. La solution 2 contenait 200 ml de l'hydroxyde de sodium NaOH (2M). Pour l'échantillon 1, la solution 2 est lentement ajoutée dans la solution 1 sous agitation jusqu'à obtention d'un pH d'environ 8,12. Pour l'échantillon 2, la solution 1 est lentement ajoutée dans la solution 2 sous agitation jusqu'à obtention d'un pH entre 7 et 9 dans un premier temps et entre 10 et 11 dans un second temps et ce à différentes concentrations molaires en sels métalliques (1,1, 2,2 et 3,3M) [5,6].

Pour les matériaux Ni-Fe, Mg-Fe et Zn-Al, ces derniers ont été synthétisés de manière analogue à celle décrite pour l'échantillon 2 ou la solution 1 contenait 20g de $NiCl_2$ et 11.37 g de $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ pour Ni-Fe et 15g de $MgCl_2$ et 12.77g de $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ pour Mg-Fe. Le pH final de la suspension des matériaux Ni-Fe et Mg-Fe sont respectivement 9,80 et 10,75.

Pour Zn-Al et pour une concentration molaire de 2,2 M en sels métalliques, la solution 1 contenait 0,14 mol de chlorure de zinc et 0,07 mol de chlorure d'Aluminium a été lentement ajoutée dans la solution 2 (200 ml de NaOH 2M) jusqu'à obtention d'un pH de 8,61.

La composition chimique des solutions préparées ainsi que le pH final de la suspension pour les couples Zn-Fe et Zn-Al à différentes concentrations en sels métalliques est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Composition chimique des solutions de synthèse.

Solide	Zn ⁺² (mol)	Fe ⁺³ (mol)	Al ⁺³ (mol)	pH de la suspension
Zn-Fe (pH7-9), 1,1M	0,14	0,07	0	8,25
Zn-Fe (pH7-9), 3,3M	0,22	0,11	0	7,89
Zn-Fe (pH10-11), 1,1M	0,14	0,07	0	10,29
Zn-Fe (pH10-11), 2,2M	0,14	0,07	0	10,13
Zn-Fe (pH10-11), 3,3M	0,22	0,11	0	10,01
Zn-Al, 1,1M	0,18	0	0,09	8,63
Zn-Al, 3,3M	0,22	0	0,109	8,81

II.2. Caractérisation physicochimique des matériaux

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux ainsi préparés ont été caractérisés par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro Panalytical, (raie K α du cuivre, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), et les spectres sont exploités avec le logiciel X Pert Data Collector.

La Figure II.3 rassemble les diagrammes de poudre des phases Ni-Fe et Mg-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH variable (pH Var 2). Le diffractogramme de ces composés met en évidence la présence des principales réflexions caractéristiques de l'hydrotalcite cristallisant dans un système hexagonal, avec un groupe d'espace R-3m conformément aux résultats bibliographiques [7-10]. On observe la présence d'une série de pics (00l) symétriques vers les faibles valeurs de 2 θ , le 1er pic de diffraction (003) est relié à l'écartement des feuillets (d_{003}) et permet de calculer le paramètre de maille c avec la formule $c = 3d_{003}$, par contre le paramètre a qui désigne la distance inter-atomique métal-métal est calculé par la formule $a = 2 d_{110}$, avec d_{110} est la raie (110) située au voisinage de 60° en 2 θ [11,12]. Les diffractogrammes des rayons X des matériaux Ni-Fe et Mg-Fe montrent un élargissement des raies de diffraction, cet élargissement est probablement lié à la formation des cristallites de taille plus petite durant la préparation et/ou à l'hétérogénéité dans la taille de cristallites présentes dans l'échantillon [13].

Le schéma DRX montre des pics de NaCl à 27.39° (111), 31.69° (200), 45.35° (220), 53.98° (311), 56.60° (222), 66.27° (400) et 75.35° (420), en bon accord avec la référence de NaCl (00-001-0993) qui peut être attribué à la réaction de Na^+ avec Cl^- .

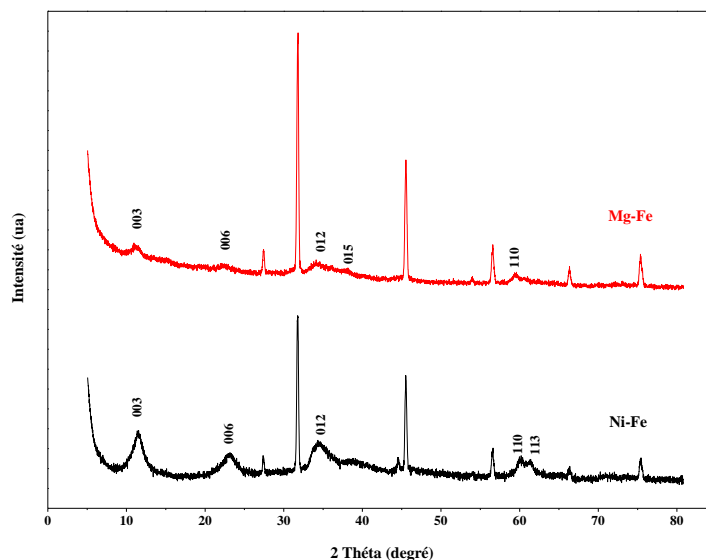


Figure II.3 : Diffractogrammes des rayons X des hydrotalcites Ni-Fe et Mg-Fe

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les hydroxydes doubles lamellaires Zn-Fe synthétisés par différentes méthodes de coprécipitation (Figure II.4) révèlent des pics de diffraction à environ 2θ de 11° , 22° , 33° , 38° et 45° correspondant aux plans réticulaires (003), (006), (009/012), (015) et (018) respectivement, caractéristiques d'une phase hydrotalcite.

Une première information importante découle de l'analyse de la position des réflexions pour les trois méthodes de synthèse. En effet, quelle que soit la méthode de synthèse considérée, les positions des raies de diffraction ne changent pas.

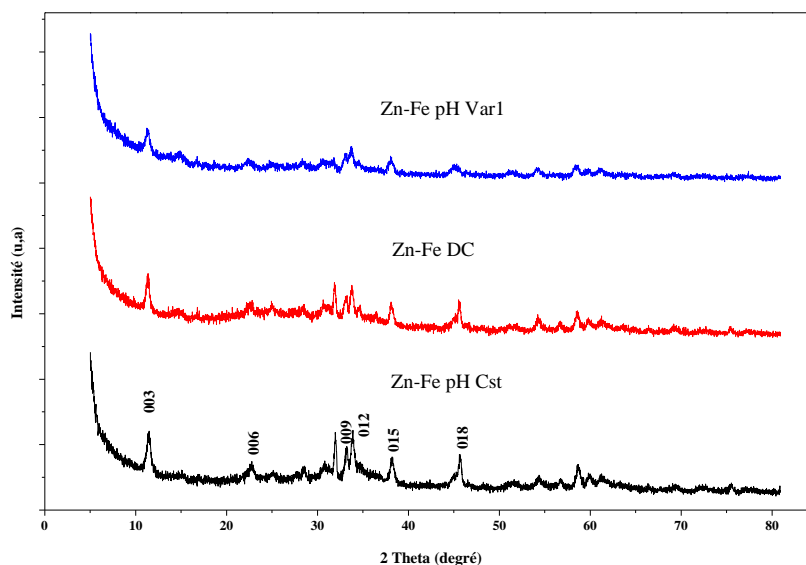


Figure II.4 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par les 3 méthodes de coprécipitation.

Il faut noter que le pH de la solution évolue continuellement durant toute la synthèse (Zn-Fe pH Var), favorisant la présence de phases non-HDL. Le schéma montre des pics associés soit à l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ ou à l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Des pics larges sont observés dans le cas de la synthèse du matériau Zn-Fe par la méthode de coprécipitation à pH variable par rapport à ceux synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH constant ou par la méthode de coprécipitation directe, ceci suggère une diminution de la cristallinité du matériau.

Effet de l'ajout des réactifs

Les diffractions de rayons X représentées dans la figures II.5 montrent q'aucune phase hydrotalcite n'a été obtenue pour l'échantillon synthetisé par la méthode pH Var2. La seule phase majoritaire obtenue est la phase ZnO, basé sur les courbes de solubilité du zinc, la précipitation de l'oxyde de zinc commence à pH 9. En revanche, l'addition de la solution contenant l'hydroxyde à la solution contenant les cations (méthode pHVar 1) a donné un matériau de type hydrotalcite sans l'impureté ZnO. Cette voie est donc privilégiée car elle se déroule dans des conditions acides qui ne favorisent pas la formation de ZnO [6].

Dans des conditions fortement alcalines, les espèces ZnO ne sont pas solubles et entrent en compétition avec la formation de l'hydrotalcite Zn/Fe.

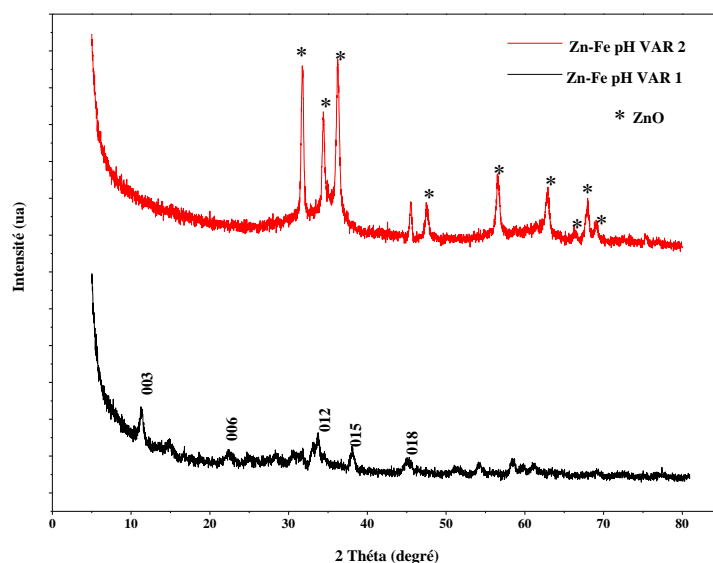


Figure II.5 : Effet de l'ajout des réactifs sur le diffractogramme des rayons X des matériaux Zn-Fe.

La figure II.6 représente les spectres de diffraction des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH Var 2, et ce à différents pH et différentes concentrations en sels métalliques.

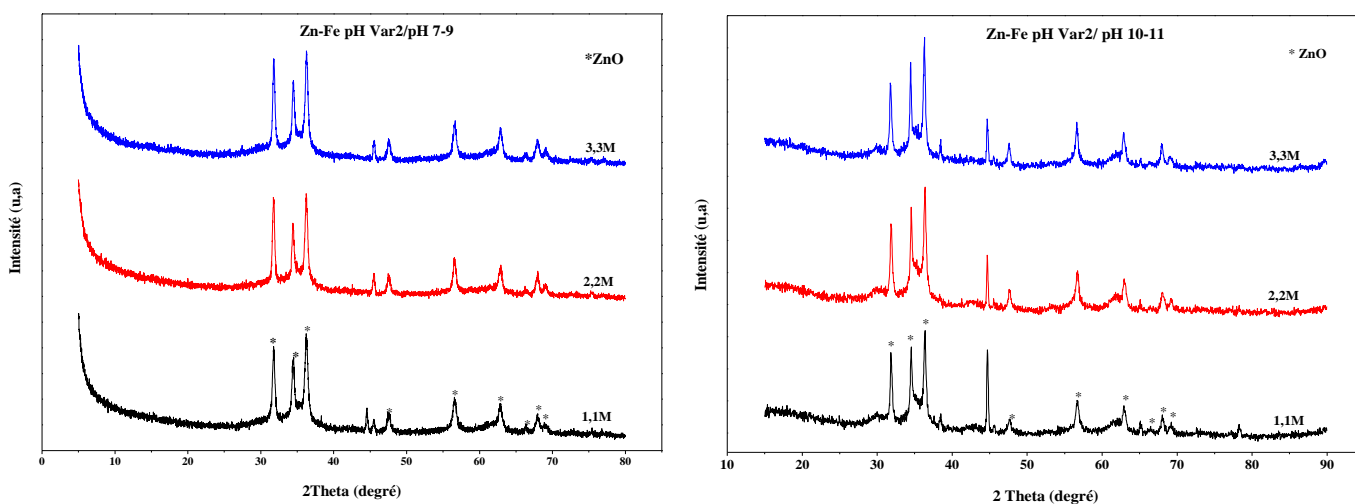


Figure II.6 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différents pH et différentes concentrations en sels métalliques.

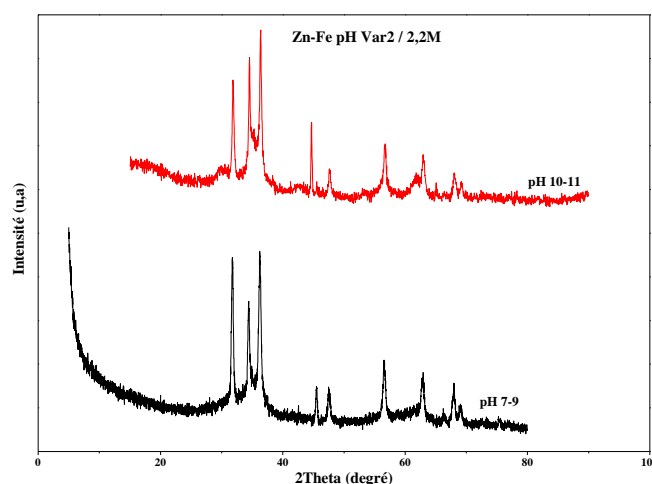


Figure II.7 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différents pH pour une concentration de 2,2M en sels métalliques.

Les diffractions de rayons X représentés dans la figure II.6 montrent qu'aucune phase hydroxalcite n'a été obtenue sous les conditions de synthèse décrites précédemment. La seule phase majoritaire obtenue est la phase ZnO, basé sur les courbes de solubilité du zinc, la précipitation de l'oxyde de zinc commence à pH 9.

Comme le montre la figure II.6, il n'y a pas de différence dans les propriétés structurales des matériaux obtenus. On peut donc conclure que la concentration totale en sels métalliques dans cette gamme n'affecte pas les propriétés structurales des matériaux préparés.

Chang et al. ont considéré une gamme plus large de concentrations de solutions de sels métalliques qui variaient de 0,003 à 0,3 M pour la préparation de ZnAl-HDL. Des différences dans les propriétés structurales des matériaux obtenus ont été observées.

Comme le montre la figure II.7, l'augmentation du pH de précipitation conduit à la formation d'hydroxydes mixtes. Un excès d'ions hydroxyde conduit à la précipitation complète des hydroxydes métalliques [14].

L'augmentation du pH de synthèse conduit à une augmentation de l'intensité des réflexions correspondant à une bonne cristallinité. Mêmes résultats ont été reportés par d'autres auteurs [6].

Les diffractogrammes RX des phases synthétisées pour différentes concentrations en sel métalliques pour le couple Zn-Al sont représentés sur la figure II.8. Ils confirment la présence de trois phases différentes qui sont : la phase Simonkolleite, l'oxyde de zinc et une phase minoritaire d'hydroxalcite. Comme le montre la figure, les pics deviennent plus intenses avec l'augmentation de la concentration

en sels métalliques. La phase obtenue pour une concentration en sels métalliques basse (1.1 M), présente une plus faible cristallinité et un élargissement des raies. La croissance cristalline est clairement favorisée par un fort niveau de saturation en sels métalliques.

Le pH de la solution évolue continuellement durant toute la synthèse (pH Var1 et pH Var 2), favorisant la présence de phases non-HDL. Les phases non HDL sont associés soit à l'hydroxyde du cation divalent ou trivalent [1].

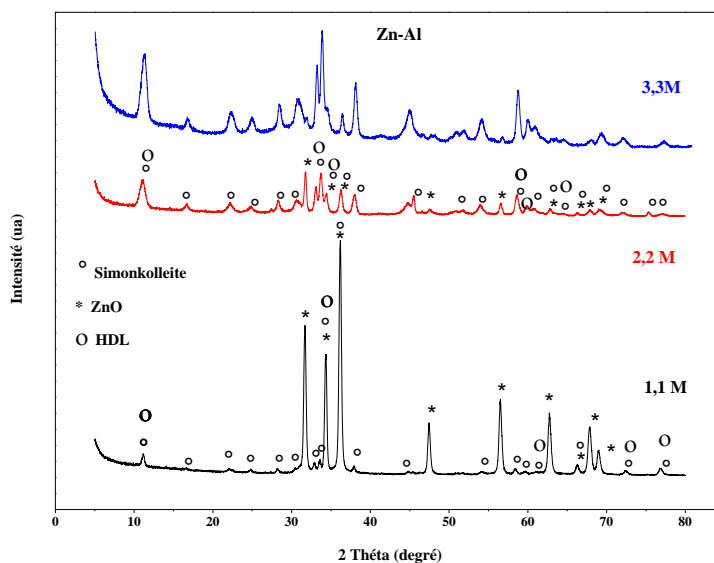


Figure II.8 : Diffractogrammas des rayons X des matériaux Zn-Al synthésés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différentes concentration en sels métalliques.

La position angulaire des deux premières raies (003) et (006) observées de façon isolée sur l'ensemble des diffractogrammes étudiés, donne accès de manière directe à la distance interfoliaire (distance interfeuille) formée dans la phase HDL $d_{003} = 2.d_{006} = c/3$.

Les résultats regroupés dans le tableau II.3 font apparaitre que la valeur de la distance interréticulaire de la raie (003) « d_{003} », déterminée à partir des diffractogrammes obtenus, est comprise entre 7,823 et 8,037. Cet espace crée entre les feuillets diffère d'un cation à un autre, il s'agit là de la distance moyenne déterminée à partir d'un certain nombre d'empilement de feuillets dans la phase. De plus, la quantité des molécules d'eau présente dans la phase peut influencer considérablement sur l'espace interlamellaire et qui devient fortement désordonné [15].

Tableau II.3 : Paramètres de maille des solides obtenus par diffraction des rayons X [16].

	Solides	Rayon M^{II+} (Å°)	d_{003}	a (Å°)	c (Å°)
	Ni-Fe	0,69	7,846	3,085	23,480
	Mg-Fe	0,66	8,037	3,118	24,113
	Zn-Fe	0,74	7,880	6,340	23,640
Série M^{II+}/Al^{III+}	Zn-Al	0,74	7,823	3,083	23,470

$R(Fe^{+3}) = 0,64 \text{ Å}^\circ$; $R(Al^{+3}) = 0,51 \text{ Å}^\circ$,

La maille hexagonale de la structure hydrocalcite est définie grâce à deux paramètres structuraux qui sont « a » et « c ». Le paramètre c (qui correspond à trois fois la distance interfeuillelet 3R) est défini comme étant la distance entre deux plans métalliques de deux feuillet adjacents, c'est la périodicité d'empilement. D'après les résultats regroupés dans le tableau II.3, la valeur du paramètre (c) calculée à partir de la distance interfoliaire est comparable à tous les solides synthétisés, elle varie entre 23,480 Å° et 24,113 Å° lorsque l'ion trivalent est Fe^{+3} , alors qu'elle est de 23,470 Å° lorsqu'il s'agit de l'ion Al^{3+} . Un léger décalage dans le paramètre 'c' entre les phases synthétisées est observé. Une telle variation peut s'expliquer par la nature des cations métalliques, la nature des liaisons créées avec les feuillet et le taux d'hydratation.

La raie de diffraction (110) située au voisinage de 60° (2θ) conduit à la détermination de la valeur du paramètre a de la maille par la relation $a = 2d_{110}$. Ce paramètre correspond à la distance entre deux cations métalliques voisins dans le plan du feuillet (c'est la périodicité dans le plan du feuillet) [17].

Les résultats rassemblés dans le tableau II.3 révèlent que le paramètre 'a' varie très faiblement d'une phase à l'autre. Le paramètre 'a' est modifié par la nature et le rayon ionique des cations propres au feuillet mais également par le taux de substitution des ions M^{+2} par les métaux trivalents Al^{+3} et Fe^{+3} . Pour le matériau Mg-Fe, il est constaté un accroissement du paramètre 'a' avec le rayon des cations M^{+2} , ce qui peut expliquer que le taux de substitution par les métaux trivalents est probablement semblable.

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge est une technique très utilisée pour l'étude de matériaux type hydroxyde double lamellaire. Elle permet de mettre en évidence les groupements moléculaires présents dans ces composés. Les analyses IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker ALPHA sur une gamme 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

II.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des matériaux synthétisés

Les spectres d'absorption infrarouge des matériaux synthétisés sont présentés sur les figures II.9-II.13. L'allure générale des spectres obtenus est commune à toutes les phases de type HDL [18-20].

On observe dans les spectres des échantillons HDL une bande large située vers 3390 cm^{-1} , attribuée à la vibration des groupes hydroxyles OH et à la vibration d'élongation des groupes OH des molécules d'eau présents en interfeuillets et physisorbées sur les échantillons. Tandis que la bande centrée vers 1500 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau interstitielles $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Les spectres IR révèlent aussi la présence d'une bande large située vers 1370 cm^{-1} associé au mode de vibration antisymétrique ν_3 des anions carbonatés (CO_3^{2-}) des couches intercalaires [21-23].

Par ailleurs, une multitude de bandes d'absorption sont observées dans la région de $400 - 800\text{ cm}^{-1}$ et qui peut être attribuée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygènes (M-O), ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène (O-M-O) [24-26].

Les spectres Infra-Rouge des échantillons étudiés sont comparables et caractéristiques de phases HDL. L'examen des spectres IR montre :

Les fréquences et les largeurs des bandes de vibration dépendent de la composition en cations divalents et trivalents et du degré d'ordre dans les feuillets [27].

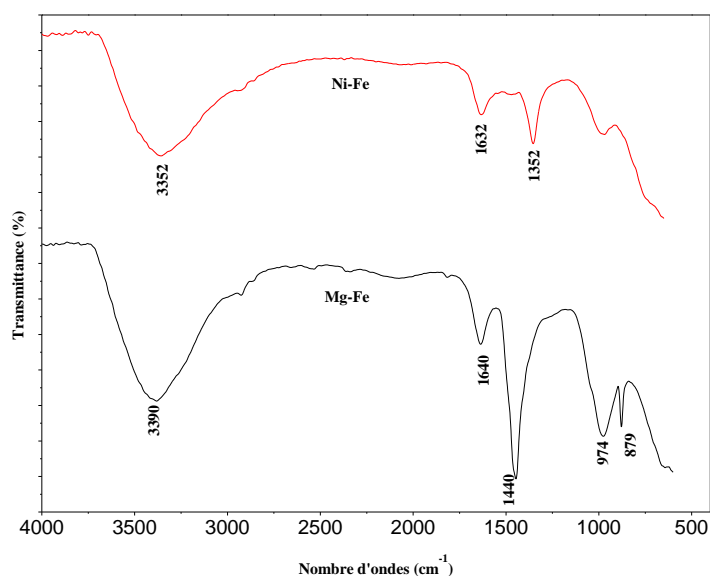


Figure II.9 : Spectres Infra-Rouge des hydrotaalcites Ni-Fe et Mg-Fe

La figure montre II.10 clairement que l'intensité des bandes augmente avec l'augmentation de la concentration en sels métalliques.

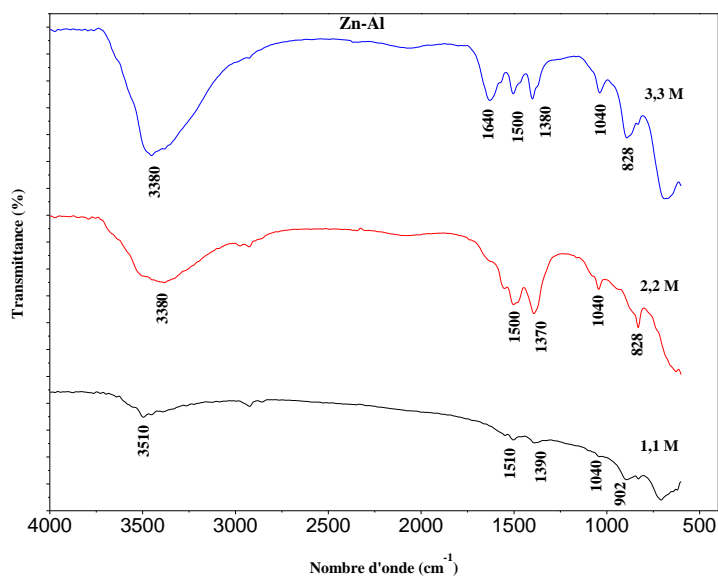


Figure II.10 : Spectres Infra-Rouge des composites Zn-Al synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différentes concentration en sels métalliques.

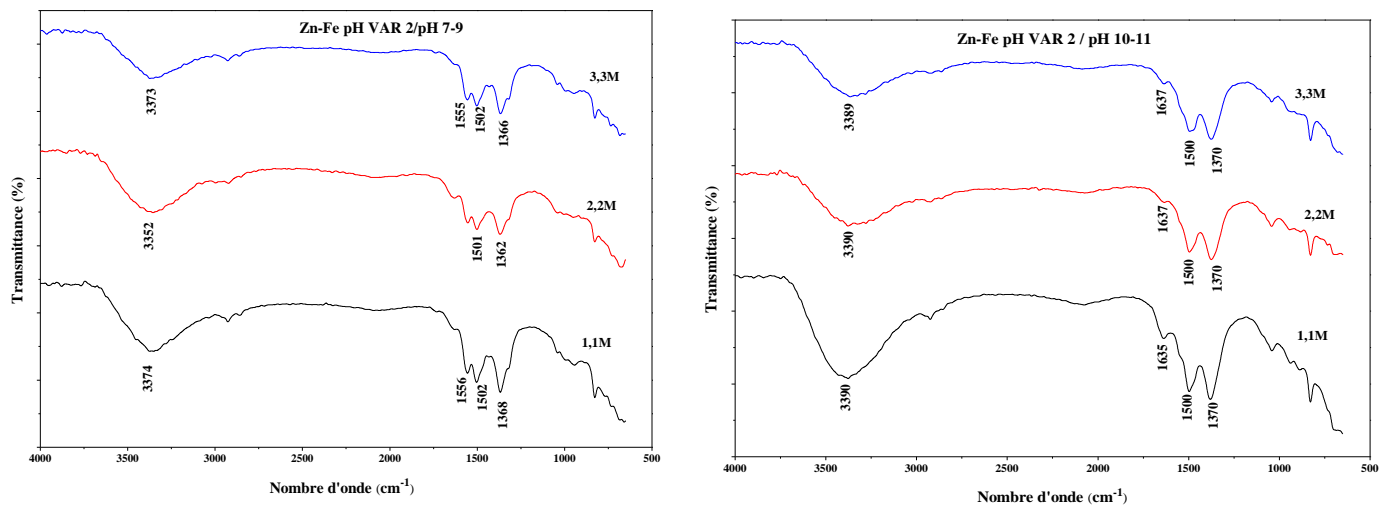


Figure II.11 : Spectres Infra-Rouge des matériaux Zn-Fe synthétisés par la méthode de coprécipitation pH Var 2 à différents pH et différentes concentrations en sels métalliques.

Nous pouvons remarquer que l'intensité des bandes augmente avec l'augmentation du pH. En outre, les bandes deviennent plus nettes avec l'augmentation du pH. En effet, la concentration en sels métalliques n'a pas d'influence sur les spectres infrarouge.

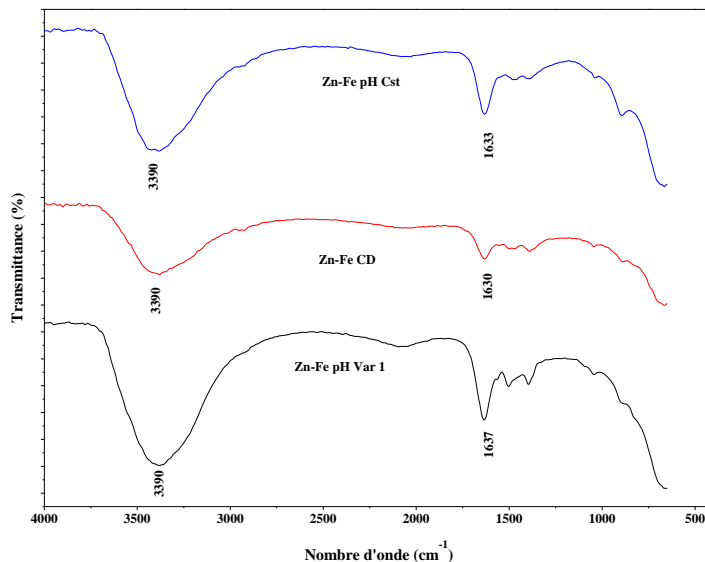
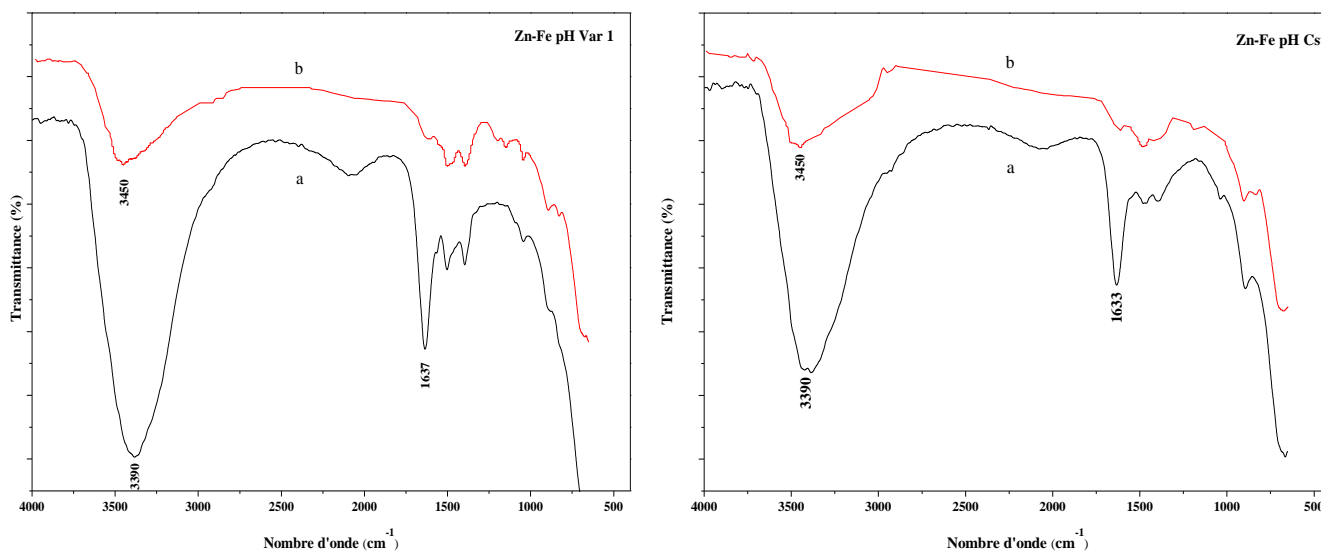


Figure II.12 : Spectres Infra-Rouge des matériaux Zn-Fe synthétisés par les 3 méthodes de coprécipitation.

Nous pouvons noter que la méthode de synthèse n'a que très peu d'influence sur l'organisation du domaine interfeuillet.



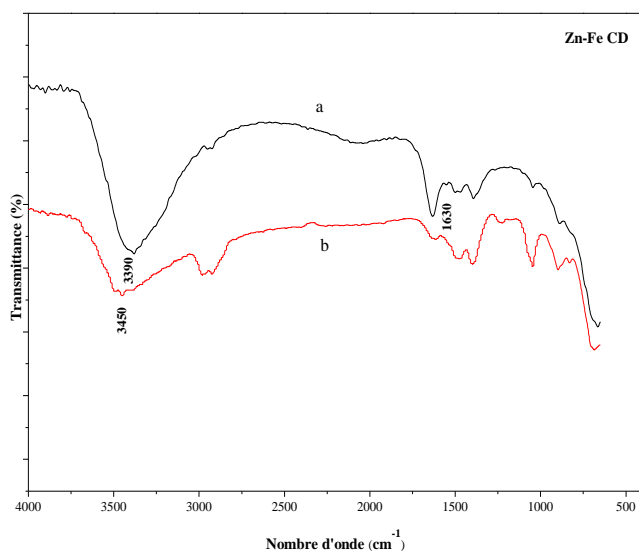


Figure II.13 : Spectres Infra-Rouge des matériaux Zn-Fe synthétisés par les trois méthodes de coprécipitation avant et après adsorption ; (a) : avant adsorption, (b) : après adsorption

En comparant le spectre infrarouge des Zn-Fe HDLs et de leurs échantillons après adsorption du colorant rouge cochenille, nous pouvons voir que l'intensité de la bande a été significativement réduite puisque la concentration du colorant sur les surfaces externes du matériau adsorbant est faible. Les bandes larges observées à 3390 cm^{-1} ont été déplacées à 3450 cm^{-1} en raison de l'interaction de l'hydrotalcite avec les molécules de colorant.

Conclusion

Après avoir synthétisé et caractérisé les différents matériaux, nous nous intéresserons à leur efficacité pour l'élimination des colorants. Les colorants ont été utilisés dans de nombreuses industries telles que le textile, l'alimentaire, le papier et l'habillement (Tanhaei et al., 2015). Ce sont des toxiques pour l'environnement avec des risques vis-à-vis des populations aquatiques. Pour cette approche, nous avons choisi le Rouge Cochenille A (RC A), un colorant anionique, et le Bleu de Méthylène (BM) comme modèles de polluants organiques afin d'évaluer et de comparer les performances des différents matériaux préparés.

Références bibliographiques

- [1] : B. Gregoire , Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [2] :W.T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ion*, 22(1) (1986) 135-141.
- [3] : F. Bruna, R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe, *J. Hazard. Mater*, 168(2-3) (2009) 1476-1481.
- [4] : F. Xie, J. Borowiec, J. Zhang, Synthesis of AgCl nanoparticles-loaded hydrotalcite as highly efficient adsorbent for removal of thiocyanate, *Chem. Eng. J*, 223 (2013) 584-591.
- [5] : T. Wu, D. Sun, Y. Li, H. Zhang, F. Lu, Thiocyanate removal from aqueous solution by a synthetic hydrotalcite sol, *J. Colloid Interface Sci*, 355(1) (2011) 198-203.
- [6] : J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites, *J. Solid State Chem*, 177(11) (2004) 4047-4057.
- [7] : M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study, *J. Mater. Chem*, 9(7) (1999) 1603-1607.
- [8] : V. A. Drits, A. S. Bookin, V. rives (Ed.), Layered double hydroxides: present and Future, Nova Science Publishers, New York (2001) p.39.
- [9] : M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem*, 10(4) (2000) 1007-1011.
- [10] : C. Barriga, M. Gaitan, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri, M.C. Hermosñ, J. Cornejo, Hydrotalcites as sorbent for 2, 4, 6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion, *J. Mater. Chem*, 12(4) (2002) 1027-1034.
- [11] : M.C. Gastuche, G. Brown, M.M. Mortland, Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems, *Clay Miner*, 7(2) (1967) 177-192.
- [12] : G.W.Brindley and S. Kikkaawa, *American Mineralogie*, 64(1979)836 – 843.
- [13] : M. Zubair, M. Daud, G. McKay, F. Shehzad, M.A. Al-Harathi, Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation, *Appl. Clay Sci*, 143 (2017) 279-292.
- [14] : M.V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem*, 269 (2019) 494-506.
- [15] : A.I. Khan, D. O'Hare, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications, *J. Mater. Chem*, 12(11) (2002) 3191-3198.
- [16] : Hand book, 58 Th edition (1977-1978).
- [17] : F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today*, 11(2) (1991) 173-301.
- [18]: X. Cheng, X. Huang, X. Wang, D. Sun, Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor, *J. Hazard. Mater*, 177 (2010) 516–523.

[19]: J.T. Kloprogge, D. Wharton, L. Hickey, R.L. Frost, Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite, *Am. Mineral*, 87 (2002) 623–629.

[20]: L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater*, 161 (2009) 627–632.

[21]: T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment, *Clays Clay Miner*, 43(4) (1995) 427-432.

[22]: O. Saber, H. Tagaya, Preparation and intercalation reactions of nano-structural materials, Zn–Al–Ti LDH, *Mater. Chem. Phys*, 108(2-3) (2008) 449-455.

[23]: D. Barbara, K.T. Piotr, B. Anna, N.S. Piotr, Influence of textural and structural properties of Mg Al and Mg Zn Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity, *Mater. Chem. Phys*, 132 (2012) 929.

[24]: D. Wan, Y. Liu, S. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*, 469 (2015) 307-314.

[25]: M.Tong, H. Chen, Z. Yang, R. Wen, The effect of Zn-Al-Hydrotalcites composited with calcium stearate and β -diketone on the thermal stability of PVC, *Int. J. Mol. Sci*, 12(3) (2011) 1756-1766.

[26]: D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M.A. Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products, *Appl. Clay Sci*, 50(3) (2010) 292-298.

[27]: A. Faour, Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2012.

CHAPITRE III

Adsorption du Colorant Rouge Cochenille A sur les matériaux synthétisés

Introduction

La vitesse de fixation des polluants par les hydroxydes doubles lamellaires est une approche importante pour comprendre d'abord les mécanismes de transfert et d'interactions impliqués, et ensuite pour déterminer le procédé le plus adapté pour le traitement des effluents.

L'efficacité des matériaux synthétisés pour l'élimination du Rouge Cochenille A des solutions aqueuses est exploitée en plusieurs étapes : étudier l'influence des conditions de synthèse sur la formation des hydroxydes doubles lamellaires, à savoir : la méthode de synthèse, la nature du cation divalent et trivalent, le pH de synthèse et la concentration en sels métallique sur l'efficacité de l'adsorption, étudier l'influence des différents facteurs influençant l'adsorption du colorant tels que la concentration initiale en RC A, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la température de la solution, modéliser la cinétique d'élimination est les isothermes d'adsorption en vue de déterminer les paramètres cinétiques et de comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu.

III.1. Polluant

Le rouge cochenille A est un colorant synthétique pétrochimique de couleur rouge brillant, soluble dans l'eau, largement utilisé dans les produits alimentaires (bonbons, gâteaux, biscuits, glaces, sirops, boissons), les médicaments, les cosmétiques et le tabac. Il est connu sous différentes appellations, le rouge ponceau E124, CI 16255 (pour les produits cosmétiques), Brilliant Scarlet 4R, C.I. acid red 18, Food red 7.

Le rouge cochenille A est un colorant alimentaire azoïque de synthèse, sa formule chimique est $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, il est constitué essentiellement par le sel trisodique de l'acide 2-hydroxy-1-(4-sulfonato-1-naphthylazo) naphthalène-6,8-disulfonique et par des colorants accessoires; on y trouve aussi du chlorure de sodium et/ou du sulfate de sodium comme principaux constituants non colorés.

Sa structure moléculaire est représentée dans la figure ci-dessous [1] :

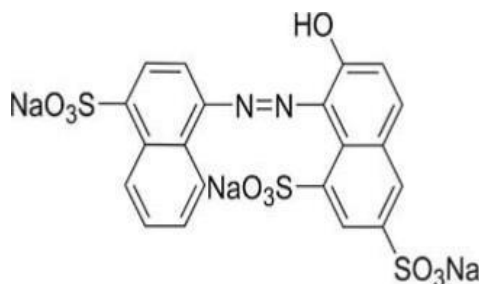


Figure III.1 : Structure moléculaire du colorant Rouge Cochenille A.

III.2. Protocole expérimental d'adsorption

Dans cette étude, nous avons examiné l'adsorption en mode batch du colorant Rouge Cochenille A par les différents matériaux à base de Zn-Fe et Ni-Fe. L'étude de l'adsorption de ce colorant en mode batch, ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires a été réalisée à la température ambiante de 20°C dans un réacteur à double paroi de 250 ml (réacteur en verre). Le réacteur est rempli de mélange réactionnel (solution synthétique et adsorbant). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH mètre et ajusté à la valeur désirée par ajout de volumes négligeables de solutions de NaOH et HCl à 0.1M.

La suspension est séparée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse à la vitesse 1200 trs .mn⁻¹ pendant 5 mn. Le surnageant est analysé par spectroscopie UV à la longueur d'onde de 507 nm afin de déterminer la concentration résiduelle en colorant. La quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) V}{m} \quad (\text{III.1})$$

Où : C₀ et C_t : concentrations du colorant, respectivement à l'instant initial et à l'instant t (mg/l)

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

III.3. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du colorant Rouge Cochenille A par les matériaux synthétisés en mode Batch

III.3.1. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

La cinétique de fixation d'un polluant en fonction du temps de contact est une caractéristique importante pour définir l'efficacité du traitement et le choix du modèle cinétique qui fournit l'expression de la vitesse d'adsorption caractérisant un éventuel mécanisme réactionnel.

La détermination du temps de contact optimal et l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux, a été réalisée sur une série de suspensions de 400 mg de matériau dans 250 ml de solution. Les concentrations initiales varient de 10 mg.L⁻¹ à 70 mg.L⁻¹ avec un pas de 20 mg.L⁻¹, pour des temps de contact allant de 2 à 120 min.

Les figures ci-dessous montrent l'influence de la concentration initiale du polluant sur la cinétique d'adsorption.

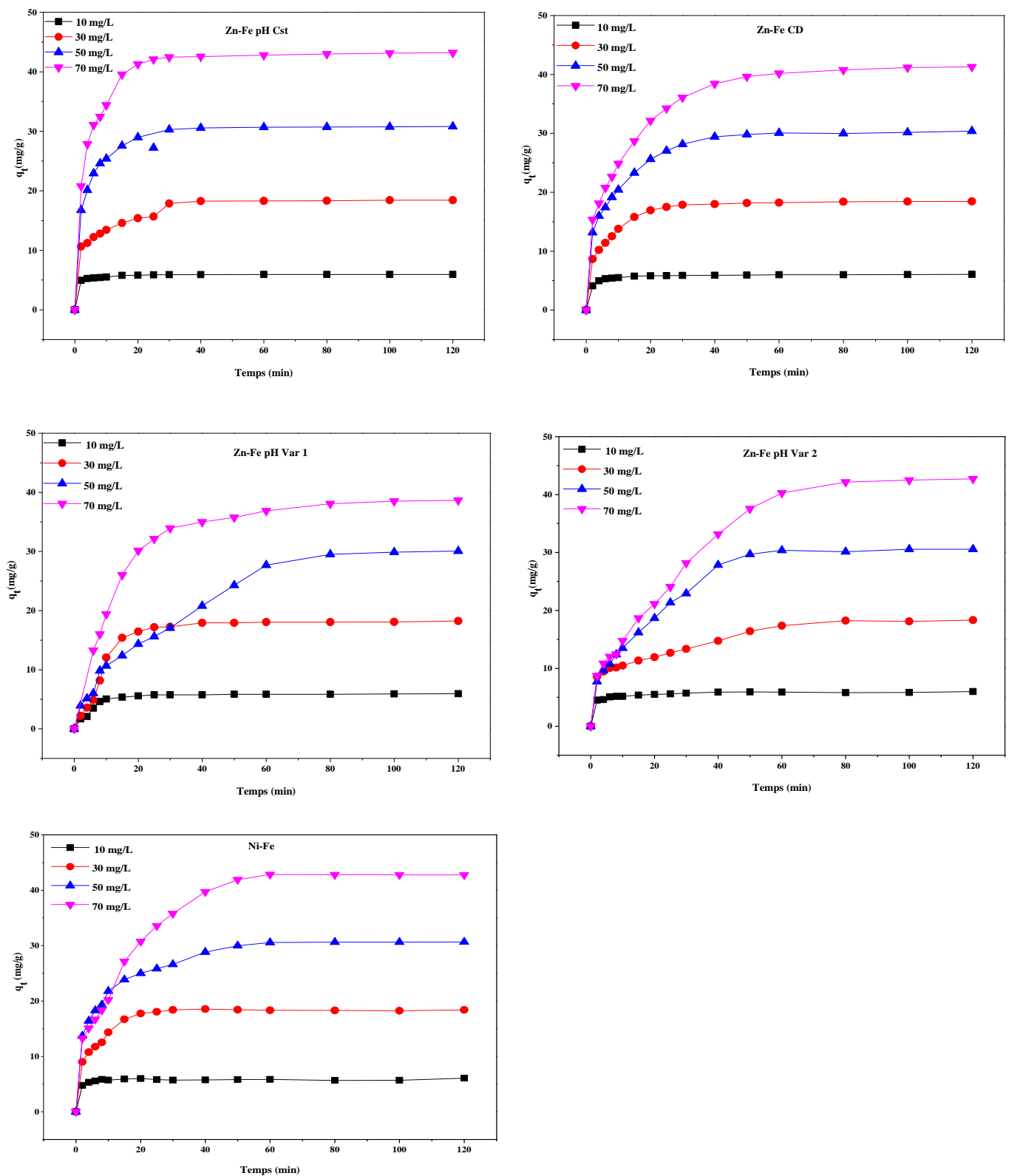


Figure III.2. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés.

($C_s = 1,6 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,65$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

Les figures ci-dessus montrent que la cinétique d'adsorption du colorant se fait en deux étapes. La première étape consiste en une adsorption rapide correspondant à un transfert de molécules de RC A de la phase liquide à la surface de l'adsorbant. Cet effet est dû probablement à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs de fixation sur le solide. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de transfert de matière est due à l'accroissement de la force d'échange ; qui représente la différence entre la concentration du polluant dans la solution et celle à la surface du solide. Dans la deuxième étape d'adsorption, on remarque une régression progressive de la quantité adsorbée due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du RC A, pour les différents adsorbants. Ce résultat s'explique par le fait qu'aux grandes concentrations initiales en colorant, la force d'entraînement dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité du colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant, sera plus importante. En outre, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules du colorant et l'adsorbant, d'où l'augmentation du processus d'adsorption [2-5].

Nous avons représenté sur la figure III.3 l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour une concentration de 50 (mg.L⁻¹), et les temps optimums de fixation du Rouge Cochenille A sur les différents matériaux sont reportés dans le Tableau III.1.

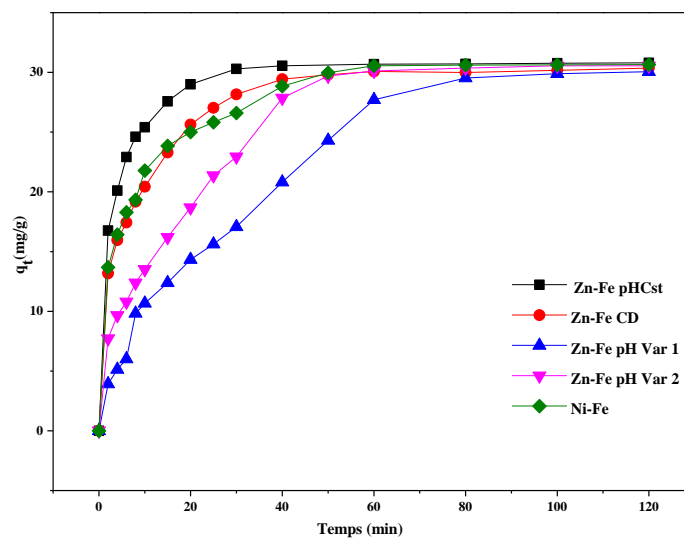


Figure III.3. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés pour une concentration de 50 mg.L⁻¹ en colorant. ($C_s = 1,6 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,65$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

Tableau III.1. Temps optimums de fixation du Rouge Cochenille A sur les différents matériaux

Composé	Ni-Fe	Zn-Fe pH Cst	Zn-Fe CD	Zn-Fe pH Var 1	Zn-Fe pH Var 2
Temps (min)	60	40	50	80	80

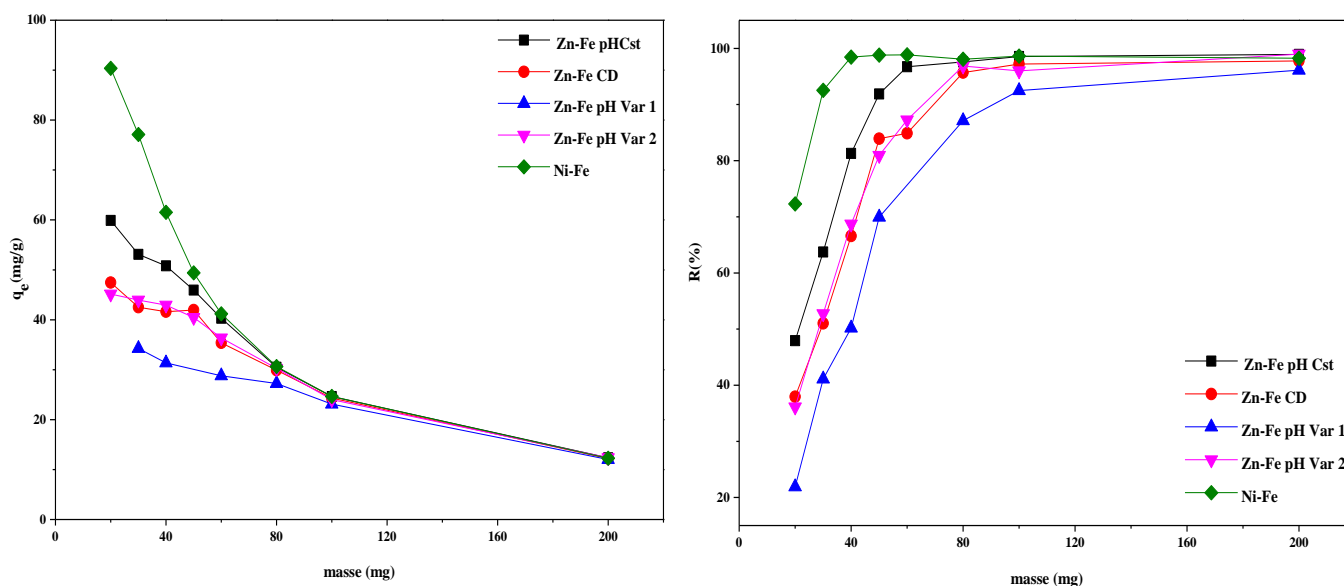
Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de fixation du colorant sont variables en fonction du matériau utilisé. La cinétique la plus rapide est observée pour l'hydroxyde double lamellaire à base de Zn-Fe synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant.

Après les différents temps de contact obtenus pour les matériaux, la capacité d'adsorption ne dépend plus du temps d'équilibre. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption pendant 120 min de contact afin d'assurer un temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

III.3.2. Effet de la masse d'adsorbant

Afin d'estimer la teneur optimale des matériaux synthétisés pour l'adsorption du colorant RC A, des expériences ont été menées sur une solution de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, à laquelle différentes quantités de matériaux variant de 20 mg à 400 mg ont été ajoutées.

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du colorant par les différents matériaux est montré sur la figure III.4 et les doses optimales correspondantes pour chaque matériau sont regroupées dans le tableau III.2.

**Figure III.4.** Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux.

$$(C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 4,65, T = 20^\circ\text{C} \text{ et } W = 500 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1})$$

Tableau III.2. Masses optimales de fixation du Rouge Cochenille A sur les différents matériaux

Composé	Ni-Fe	Zn-Fe pH Cst	Zn-Fe CD	Zn-Fe pH Var 1	Zn-Fe pH Var 2
Masse (mg)	40	50	80	100	100

On constate que la quantité adsorbée diminue avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à une masse optimale correspondante pour chaque matériau (tableau III.2). Au-delà de ces teneurs, la quantité adsorbée du colorant n'évolue plus. Cela peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une dose optimale à partir de laquelle le nombre de sites devient stable [6-10].

Ce comportement peut être expliqué par :

i) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution du colorant est faible, les molécules du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les charges du colorant (selon ses groupements fonctionnels) ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement (l'état électrique de la surface du matériau avec le colorant);

ii) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

III.3.3. Effet de la température

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption des solutés comme les colorants sur la surface des catalyseurs. Son importance ne se limite pas uniquement au besoin de comprendre comment elle affecte l'adsorption et la désorption mais l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus permet d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et entropies, pouvant être estimés à partir de la modélisation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques adéquats.

L'influence de la température a été étudiée pour les équilibres d'adsorption du RC A en solution sur les matériaux synthétisés. La variation de la quantité adsorbée à l'équilibre Q_{ads} de ce colorant en fonction de la température (25 à 55°C avec un pas de 10°C), est illustrée sur la figure (III.5).

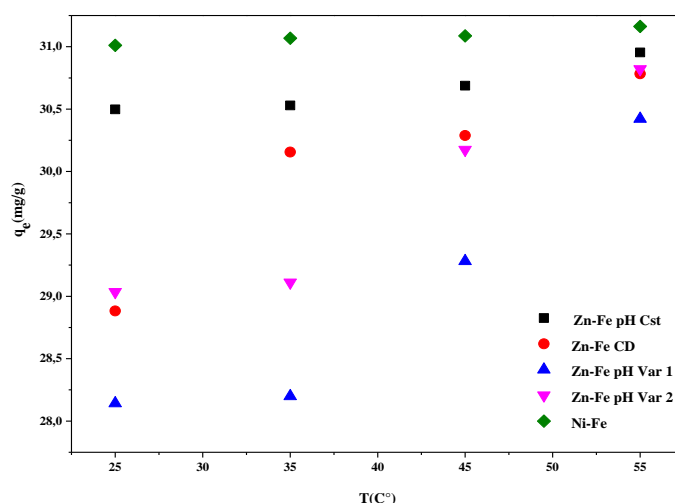


Figure III.5. Effet de la température sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux.

$$(C_s = 1,6 \text{ g.L}^{-1}, C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}, \text{pH} = 4,65 \text{ et } W = 500 \text{ tr.mn}^{-1})$$

L'augmentation de la quantité adsorbée du colorant RC A sur les catalyseurs étudiés avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique (chimisorption).

L'élévation de la température fait augmenter la mobilité des ions de colorant en leur facilitant la pénétration dans la structure interne des HDLs et par conséquent elle fait augmenter leur diffusion dans les pores des matériaux [7+nawel drici]. Dans ce cas la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie des interactions chimiques entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et l'adsorbat.

Des résultats similaires ont été trouvés par Y. Guo et al [9] qui ont rapporté l'influence de la température sur l'adsorption du colorant Brun Acid 14 sur le matériau Mg-Fe HDL calciné. Les résultats indiquent que l'adsorption suit un phénomène endothermique. La capacité d'adsorption augmente de 130 mg.g^{-1} à 540 mg.g^{-1} avec l'augmentation de la température de 283 K à 323 K. Pour le traitement du Rouge brillant réactif K-2BP par l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al HDL, il a été trouvé que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température de 293 K à 323 K [11].

Outre le processus d'adsorption endothermique, plusieurs études rapportées sur le processus d'adsorption sont de nature exothermique [12-14].

III.3.4. Effet du pH

Le pH de l'effluent est un paramètre important pouvant affecter l'adsorption des colorants à l'interface solide-liquide. L'effet du pH de la solution sur l'adsorption du RC A par les matériaux a été étudié sur la gamme des valeurs de pH allant de 2 à 11 sur des suspensions de 80 mg de solide dans 50 mL de solution d'effluent à 50 mg.L^{-1} . Les suspensions sont agitées pendant 120 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

L'effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant est montré sur la figure ci-dessous.

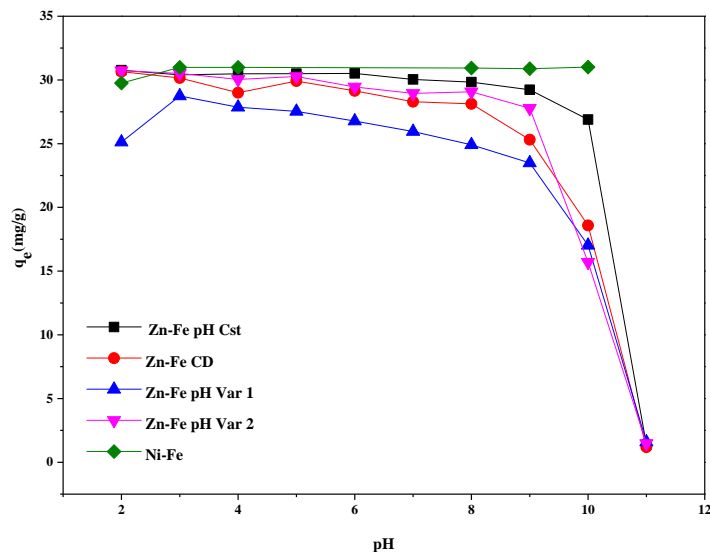


Figure III.6. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant par les différents matériaux.

$$(C_s = 1,6 \text{ g.L}^{-1}, C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}, T = 20^\circ\text{C} \text{ et } W = 500 \text{ tr.mn}^{-1})$$

Les résultats obtenus, montrent que pour des valeurs de pH supérieures à 8, une diminution dans la capacité d'élimination du colorant est observée. Ce résultat s'explique par la présence dans la solution des groupements hydroxyles et des carbonates issus de la dissolution du CO_2 libre. Ces derniers entrent en compétition avec le colorant sur les sites actifs, ce qui diminue l'adsorption des molécules du RC A.

En revanche, aucune influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant par le matériau Ni-Fe n'a été observée. Dans ce cas, on peut déduire qu'il n'y a pas de modification sur la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat, et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [15].

L'effet de la valeur du pH sur l'adsorption du colorant Méthyl Orange sur l'hydrocalcite Mg-Ni-Al calcinée et non calcinée a été examiné par H. Zaghouane-Boudiaf et al [8]. Une diminution de la capacité d'adsorption a été observée lorsque le pH de la solution est inférieur à 4 et supérieur à 10, qui est dû à une dissolution partielle du matériau. Ce résultat a également été souligné par ZM Ni et al [16] lors de l'adsorption du Métyhl Orange sur l'hydrocalcite Zn-Al calcinée ou le pourcentage d'adsorption atteint son maximum à $\text{pH} = 6$.

Cependant, plusieurs études ont montré que la capacité d'adsorption est indépendante du pH, ceci est probablement dû aux propriétés tampon des HDLs non calcinés [17-19].

III.4. Caractérisation thermodynamique de l'adsorption

Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [20]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation III.10.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation de Vant'Hoff [21]:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III.2})$$

nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{III.3})$$

K_d : constante de distribution de sorption ($K_d = Q_e/C_e$)

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : température (K)

Le coefficient de distribution de sorption K_d est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée q_e (mg g^{-1}) sur la quantité du colorant restante en solution C_e (mg L^{-1}) [21].

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques du colorant sur les matériaux utilisés dans le traitement sont présentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du RC A sur les différents matériaux à différentes températures

Adsorbant	ΔH (kJ. mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)			
			298 K	308K	318 K	328 K
Ni-Fe	25,38	178,64	-53,21	-54,99	-56,78	-58,57
Zn-Fe pH Cst	27,20	173,33	-51,68	-53,41	-55,14	-56,88
Zn-Fe DC	42,21	216,53	-64,57	-66,73	-68,90	-71,06
Zn-Fe pH Var 1 pH7-9/2.2M	37,52	195,86	-58,40	-60,36	-62,32	-64,28
Zn-Fe pH Var 2 pH7-9/2.2M	46,83	229,94	-68,47	-70,77	-73,07	-75,37

D'après les résultats présentés dans le Tableau. III.3, Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie standard ΔH° ($\Delta H^\circ > 0$) confirment que le processus de la fixation de notre colorant sur les différents matériaux synthétisés est endothermique [22], comme il a été déjà prévu dans la discussion précédente concernant l'étude de l'effet de température.

Pour les matériaux Ni-Fe, Zn-Fe pH Cst et Zn-Fe pH Var 1 (pH7-9/2.2M), ces valeurs sont inférieures à 40KJ/mole ($\Delta H^\circ < 40\text{KJ/mole}$), cela veut dire que le processus d'adsorption dans ces cas est régi par un phénomène physique (physisorption) dans lequel les molécules de colorant adsorbées sont liées par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques d'attraction-répulsion de petites énergies, par contre pour les matériaux Zn-Fe CD et Zn-Fe pH Var 2 (pH7-9/2.2M) et d'après les valeurs de ΔH° qui varient entre une physisorption et une adsorption chimique, on peut dire que le processus de fixation du Rouge Cochenille A sur ces matériaux est caractérisé par une adsorption physique suivie d'un effet chimique (réaction d'intercalation), dans lequel les molécules adsorbées sont liées par des forces de grandes énergies, généralement supérieures à 40KJ/mole.

Des résultats semblables ont été reportés dans la littérature concernant la sorption des colorants azoïques sur des matériaux [22, 23].

Pour une adsorption physique, la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° est le critère de base de la spontanéité d'une réaction, une valeur négative de ΔG° indique que la réaction est spontanée et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte.

D'après le Tableau. III.3, on peut remarquer aussi que plus la température est élevée, plus la valeur de ΔG° est négative. Cela veut dire que le processus est plus favorable dans ces conditions.

D'un autre côté, les valeurs de l'entropie d'activation sont positives ($\Delta S > 0$), et ce quel que soit le catalyseur, ce qui signifie que les molécules du colorant à l'interface solide-liquide sont moins organisées que celles de la phase liquide.

III.5. Etude de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), des modèles cinétiques ont été considérés pour analyser les résultats expérimentaux obtenus.

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction du catalyseur utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption sur les catalyseurs. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre les phénomènes à l'interface entre l'adsorbant et les molécules du polluant en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption.

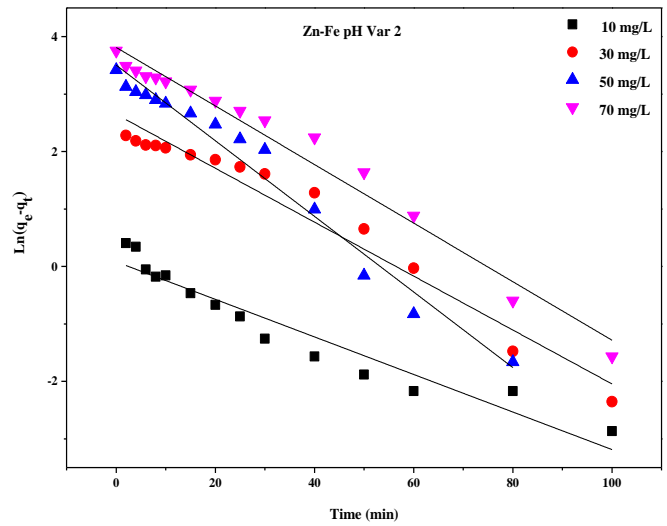
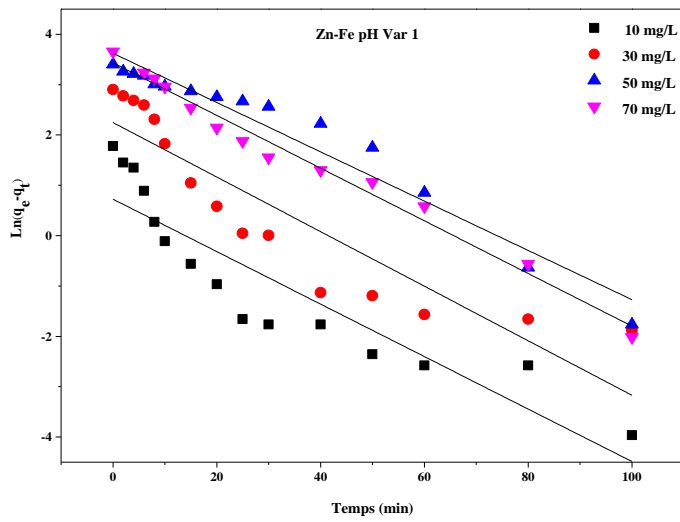
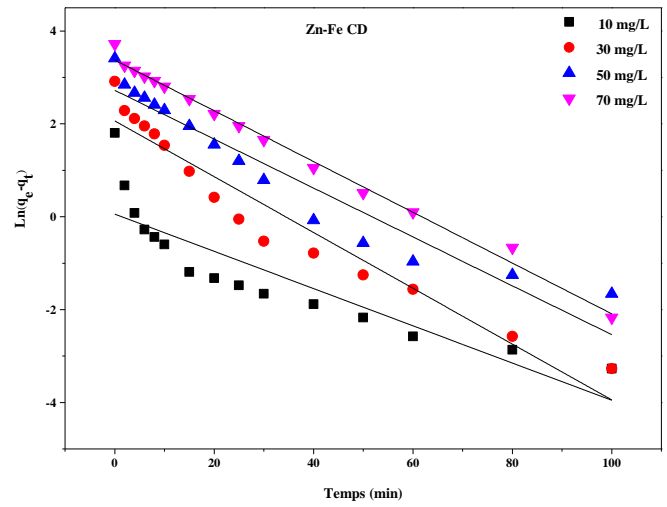
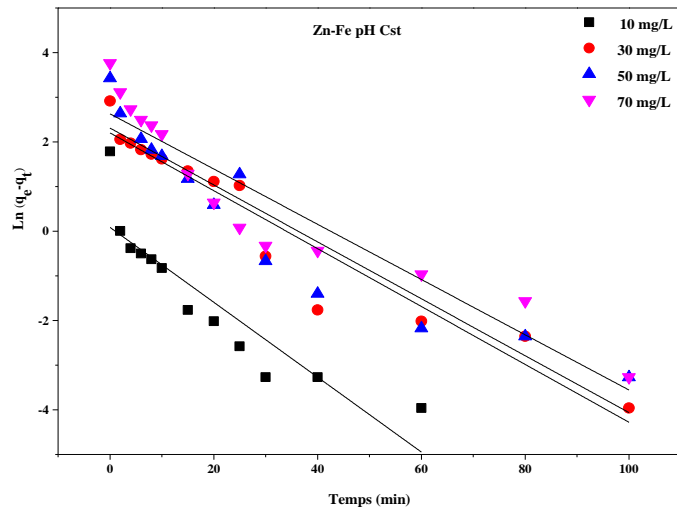
Afin d'étudier les différents mécanismes de diffusion impliqués pendant l'adsorption du Rouge Cochenille A, plusieurs modèles cinétiques ont été testés, la cinétique du pseudo premier ordre, réaction du pseudo second ordre, le modèle d'Elovitch et la diffusion intraparticulaire.

La conformité entre les données expérimentales et les valeurs du modèle prévue est exprimée par le coefficient de corrélation R^2 ; on peut dire qu'un modèle décrit avec succès une cinétique d'adsorption, si R^2 indique une valeur relativement élevée et proche de 1.

III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre

En appliquant la réaction de la cinétique du pseudo premier ordre et sa forme linéaire établie par Lagergren (1898), la constante de vitesse k_1 et la quantité du colorant fixée à l'équilibre q_e peuvent être calculées graphiquement en traçant la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

Les droites obtenues sont représentées sur la Figure III.7.



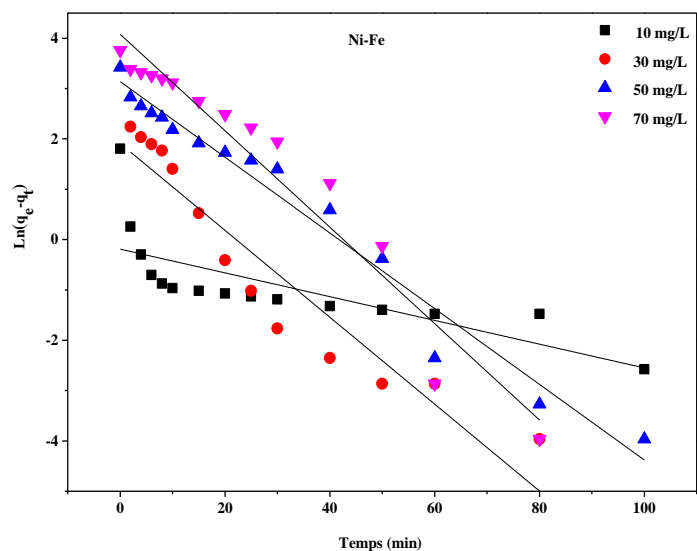
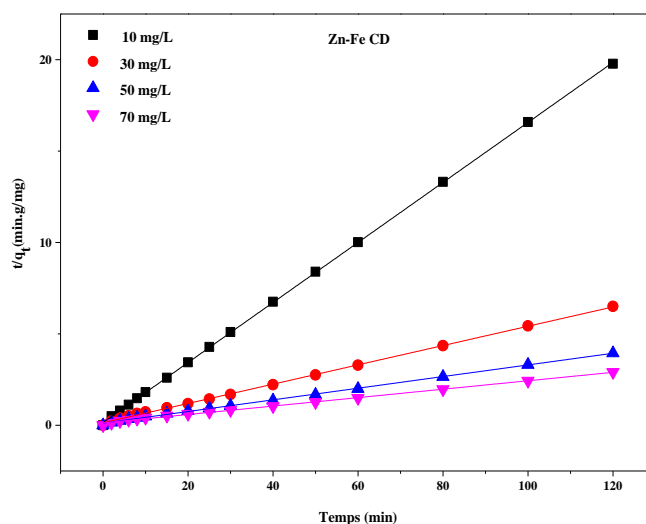
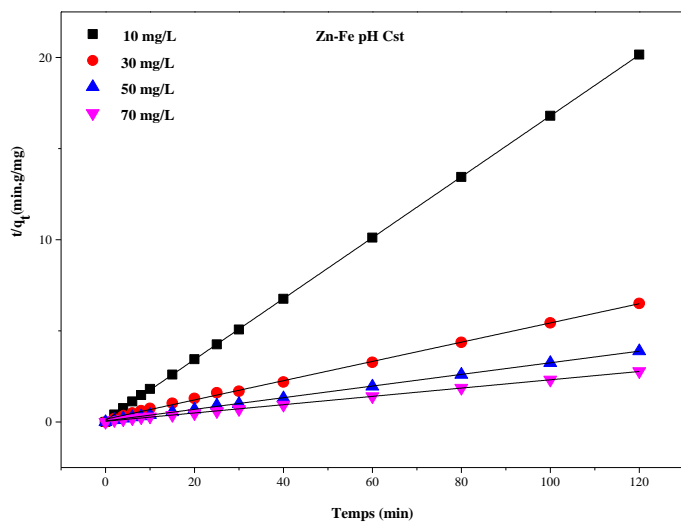


Figure III.7 : Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés.

III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse k_2 et la quantité du colorant fixée à l'équilibre q_e peuvent être calculées graphiquement en traçant la courbe t/q_e en fonction de t .

Les droites obtenues pour les différents adsorbants sont représentées sur la figure III.8.



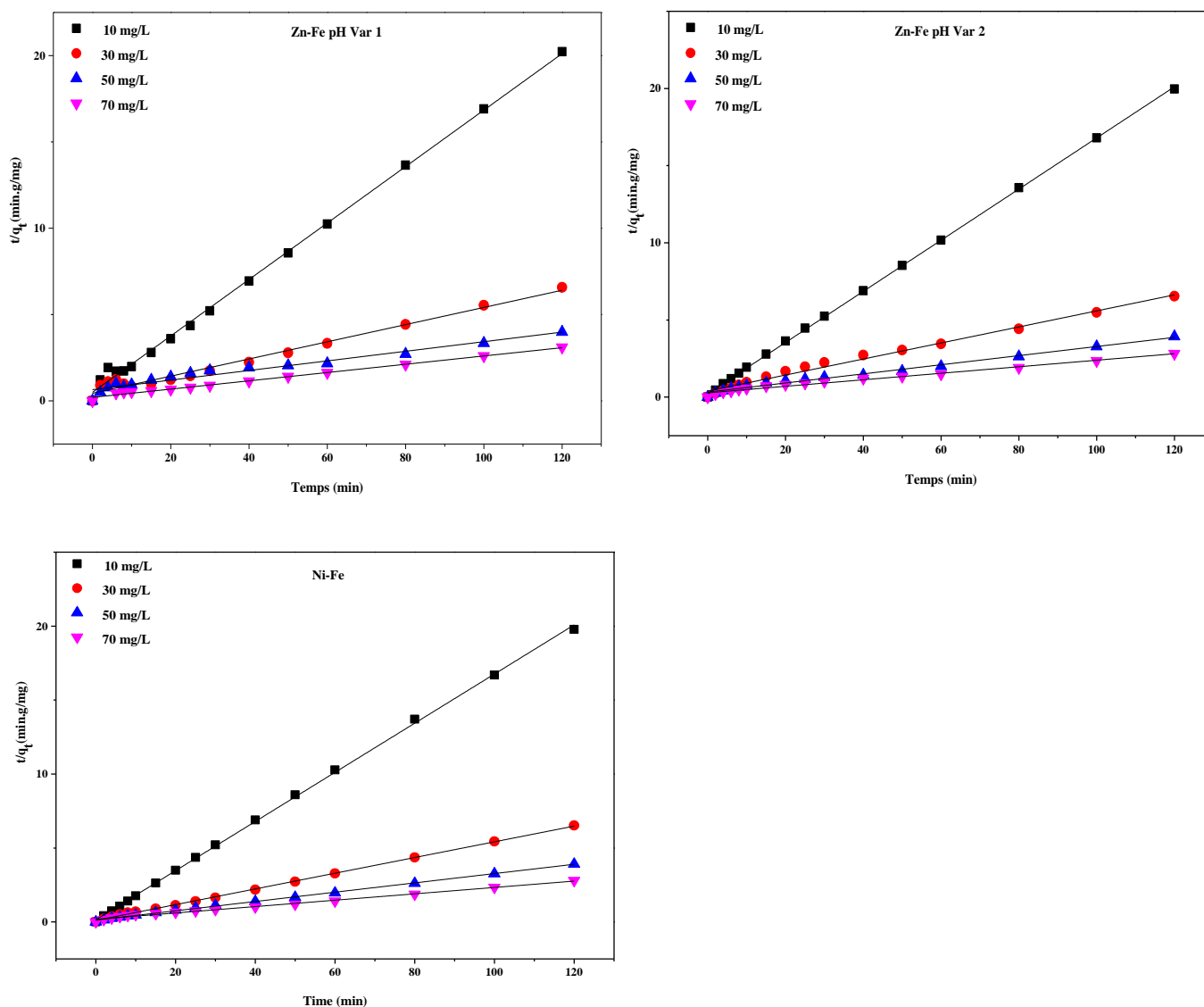


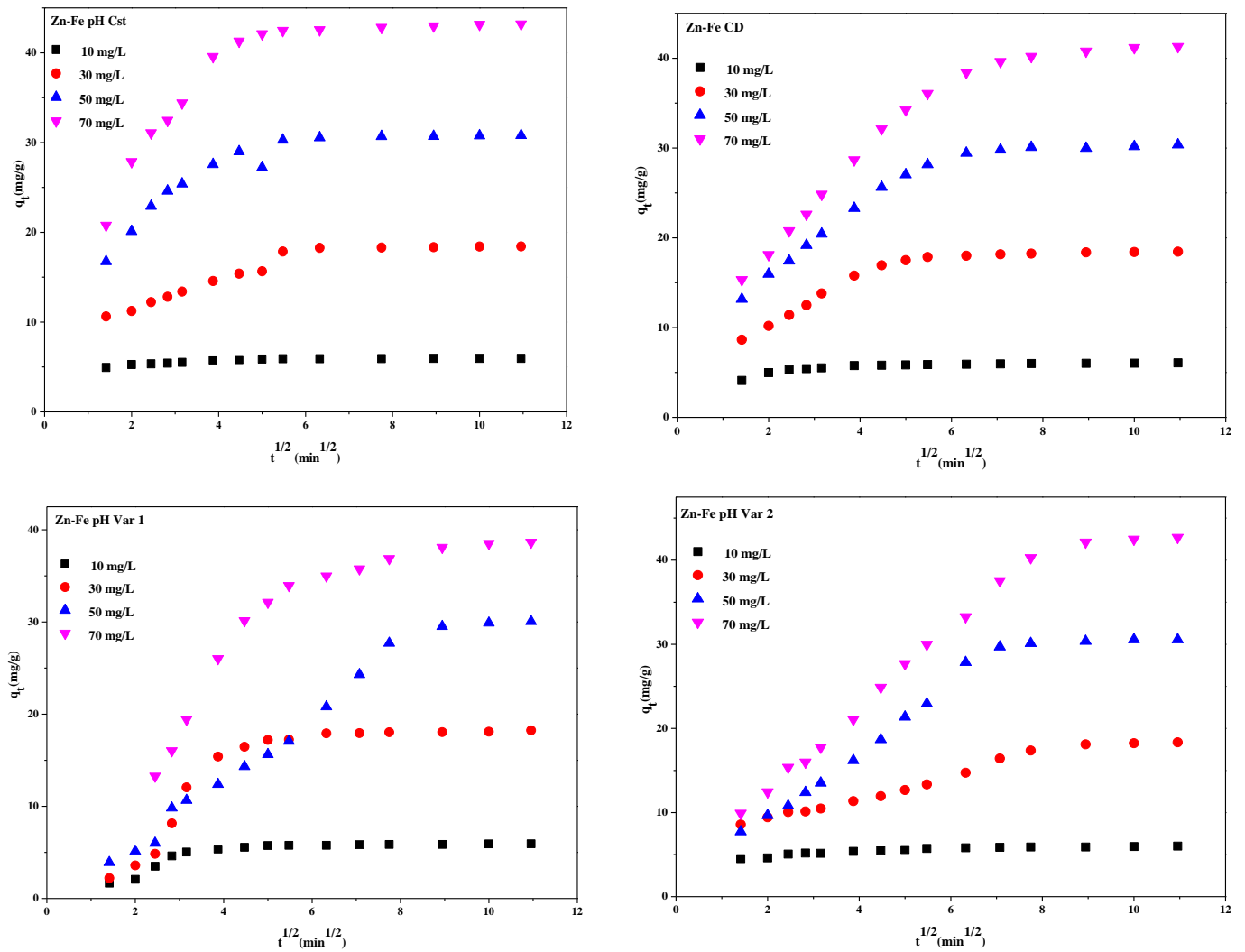
Figure III.8 : Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés.

III.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire dérive de la deuxième loi de Fick, Ho et McKay ont démontré que si la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ passe par l'origine, la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitant l'adsorption par contre si le tracé de cette courbe ne passe pas par l'origine, cela veut dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitant l'adsorption et que cette dernière est contrôlée par d'autres phénomènes agissant simultanément [24]. L'exploitation des résultats vise en particulier à déterminer la nature du mécanisme de diffusion.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions adsorbant-adsorbât et afin de savoir si les adsorptions sont contrôlées par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps $q_t = f(t^{1/2})$.

Les tracés des courbes du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de RC A sur les différents adsorbants sont présentés sur la figure III.9.



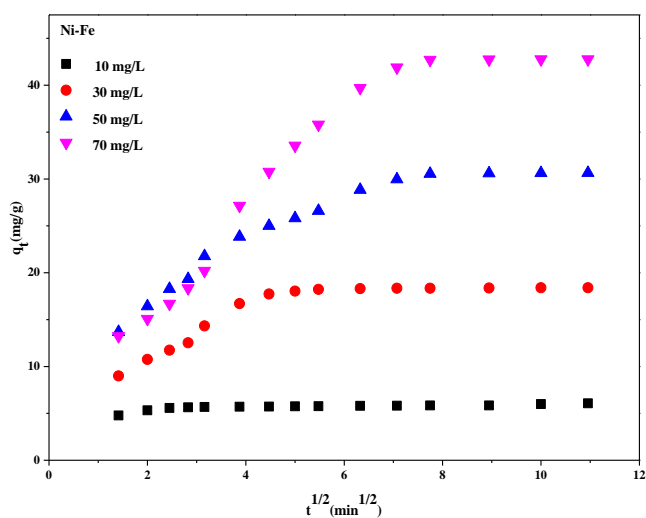
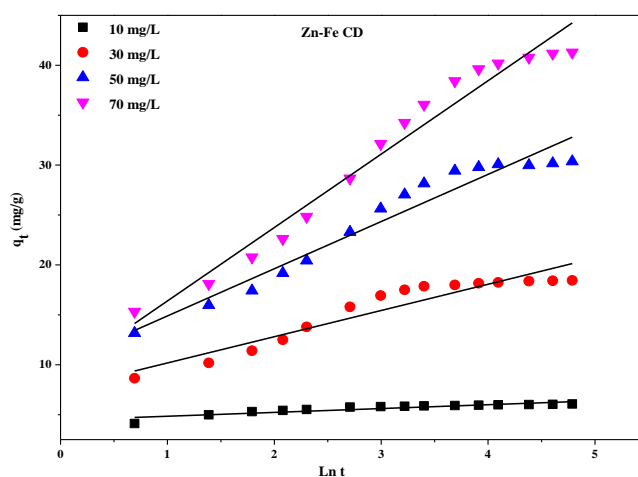
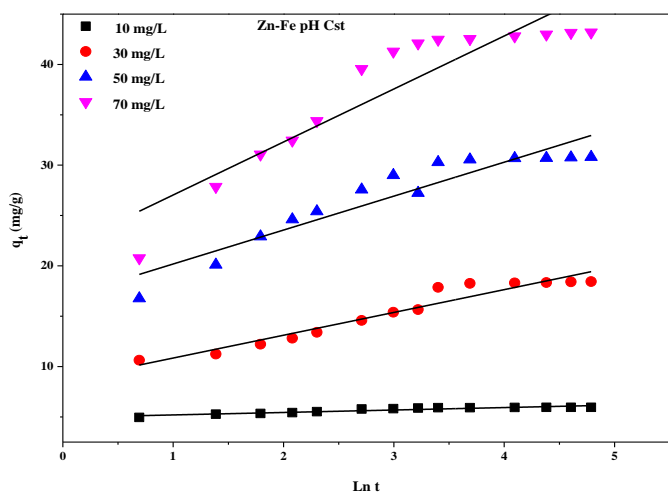


Figure III.9 : Diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés.

III.5.4. Le modèle Elovitch

La réaction d'adsorption du Rouge Cochenille A par les adsorbants a été aussi étudiée en utilisant l'équation d'Elovitch. Les coefficients d'Elovitch α et β sont obtenus par la pente et l'ordonnée à l'origine en traçant la courbe $q_t = f(\ln t)$.

Les droites obtenues sont représentées sur la Figure III.10.



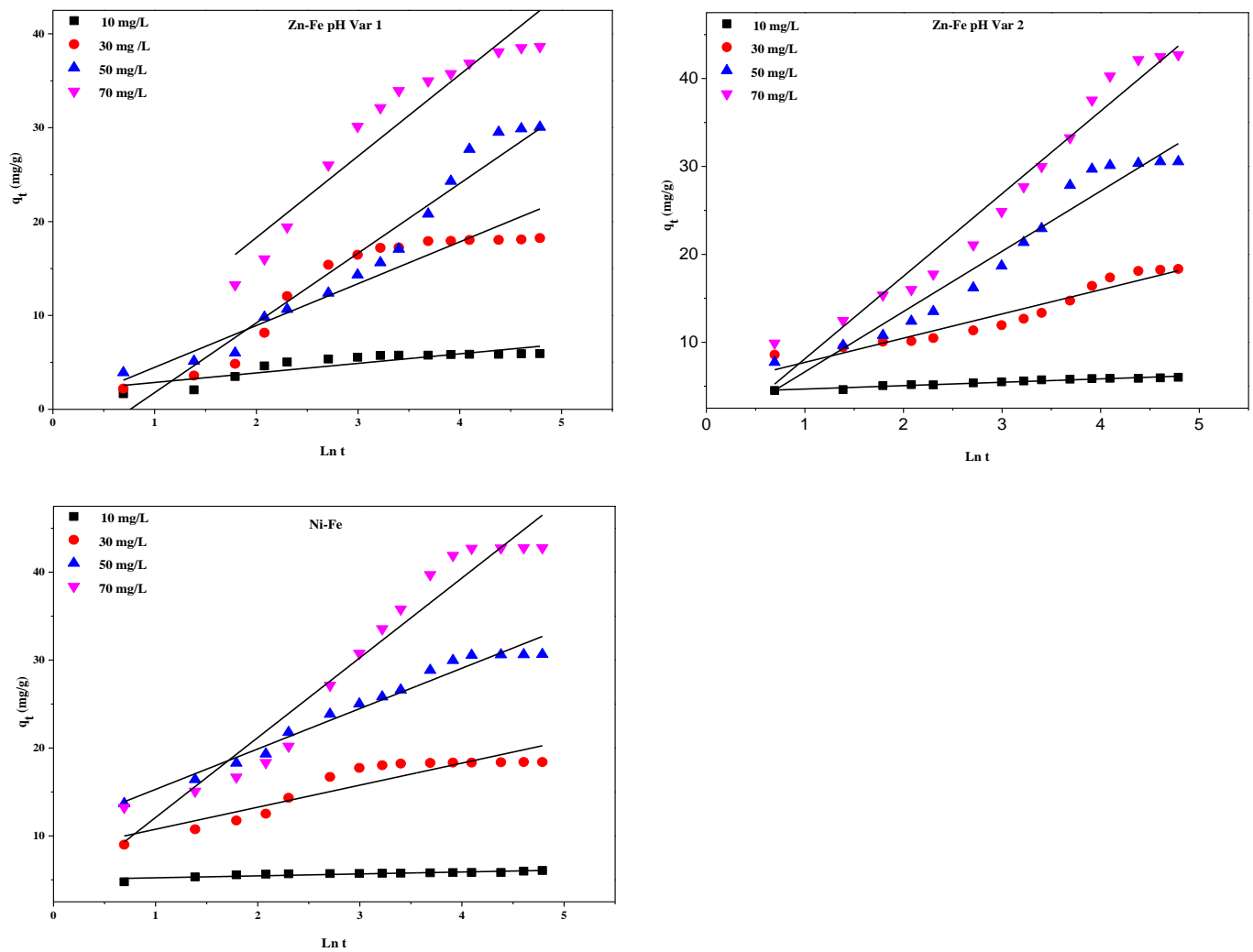


Figure III.10 : Modèle d'Elovitch pour l'adsorption du RC A sur les différents matériaux synthétisés.

Les données expérimentales de l'adsorption du colorant sur les différents composés sont testées par trois modèles cinétiques, 1er ordre, 2eme ordre et le modèle d'Elovitch.

La linéarité des courbe $t/q_t=f(t)$, montre que le modèle de la cinétique d'ordre 2 concorde le mieux avec les données expérimentales.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo second ordre, diffusion intraparticulaire et le modèle d'elovitch relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Cochenille par les différents matériaux synthétisés.

Adsorbant	concentration initiale (mg/L)	q _e experimental (mg.g ⁻¹)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intraparticulaire			Elovich		
			k ₁ (min ⁻¹)	q _e calculated (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e calculated (mg.g ⁻¹)	R ²	k _p (mg/g.mn ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	α (mg/g.mn)	B (g.mg ⁻¹)	R ²
Zn-Fe pH Cst	10	5,95	0,0838	1,09	0,8023	0,32521069	5,98	0,9999	0,03692	5,61897	0,4839	27,57 10 ⁸	0,2436	0,8658
	30	18,43	0,0648	9,06	0,9248	0,0179584	18,94	0,9985	0,08301	17,58589	0,6375	19,558	2,2641	0,9327
	50	30,80	0,0637	10,09	0,8840	0,01772716	31,33	0,9994	0,08058	29,96977	0,7730	43,612	3,3697	0,8765
	70	43,18	0,0618	13,89	0,8818	0,01297639	43,93	0,9995	0,16794	41,44181	0,9258	11,899	5,2632	0,8406
Zn-Fe CD	10	6,06	0,0401	1,06	0,7678	0,18154064	6,08	0,9992	0,04163	5,63431	0,9436	27,45 10 ⁴	0,3852	0,8004
	30	18,45	0,0601	7,89	0,9343	0,02034531	18,93	0,9986	0,10733	17,35093	0,9040	6,738	2,6280	0,8951
	50	30,36	0,0526	15,24	0,9223	0,0086698	31,38	0,9972	0,11949	29,01118	0,7322	1,814	4,7279	0,9434
	70	41,28	0,0546	29,27	0,9921	0,00418582	43,31	0,9999	0,42847	36,776	0,9203	0,464	7,3545	0,9653
Zn-Fe pH Var 1	10	5,93	0,0521	2,06	0,8218	0,05479587	6,11	0,9975	0,06175	5,32847	0,6728	6,0118	1,0176	0,7611
	30	18,24	0,0542	9,47	0,8186	0,00569477	20,09	0,9769	0,15855	16,62178	0,6842	0,2252	4,4562	0,8366
	50	30,06	0,0489	37,50	0,9489	0,0011949	35,97	0,9500	0,26597	27,17575	0,9398	0,0629	7,4263	0,9430
	70	38,64	0,5233	31,04	0,9814	0,0028754	41,66	0,9925	0,82562	30,11697	0,9033	0,1284	8,6776	0,9035
Zn-Fe pH Var 2	10	6,01	0,0327	1,09	0,9264	0,00701683	6,05	0,9999	0,07984	5,20401	0,8330	18,27 10 ⁴	0,3847	0,9550
	30	18,34	0,0469	14,13	0,9594	0,00116969	19,53	0,9912	0,11363	17,09959	0,9910	2,2007	2,7534	0,9198
	50	30,55	0,0661	33,80	0,9712	0,00031003	34,60	0,9919	0,21022	28,37834	0,8140	0,1412	6,8565	0,9444
	70	42,69	0,0511	45,77	0,9746	0,00013461	48,54	0,9914	0,27494	39,70036	0,9761	0,0930	9,3905	0,9608
Ni-Fe	10	6,06	0,0183	0,61	0,7528	0,00454126	6,03	0,9995	0,04603	5,50857	0,8942	37,49 10 ⁹	0,2195	0,7665
	30	18,39	0,0863	6,76	0,907	0,00034504	18,90	0,9993	0,04654	17,94378	0,6156	10,672	2,5085	0,8442
	50	30,65	0,0745	22,14	0,9698	0,00013901	32,05	0,9992	0,0288	30,34065	0,9085	2,236	4,5936	0,9697
	70	42,77	0,0970	62,70	0,9424	9,0877×10 ⁻⁵	47,17	0,9956	0,01814	42,58	0,8043	0,153	9,0802	0,9411

A partir du Tableau III.4, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 pour la réaction d'ordre 2 sont proches de 1, et plus importants que ceux pour la cinétique d'ordre 1 et le modèle d'Elovitch, et que les valeurs de la capacité d'adsorption q_e pour tous les cas obtenues à partir de la réaction d'ordre 2 sont en accord avec les valeurs expérimentales, ce qui confirme également que le modèle d'ordre 2 est le meilleur à décrire la cinétique d'adsorption du Rouge Cochenille A sur les particules des différents matériaux synthétisés.

Des résultats similaires ont été obtenus par Y.M. Zheng et al, 2012 pour l'adsorption du colorant Méthyl Orange (MO) sur Zn-Mg-Al HDL [25] et par D. Chen et al, 2012 pour la fixation du Méthyl Orange sur le HDL Fe_3O_4 -Zn-Cr [26]. Plusieurs travaux ont montré que la plupart des adsorptions sur des solides suivent le modèle d'une cinétique d'ordre 2, indiquant que l'étape limitant l'adsorption peut être chimique entre le polluant et le matériau étudié [8, 27].

D'après les résultats résumés dans le même tableau (Tableau III.4), il est clairement remarqué que les valeurs de la constante k_2 (réaction d'ordre 2) sont inversement liées au temps d'équilibre, une valeur élevée de k_2 , implique une cinétique plus courte pour la même concentration ce qui est le cas dans notre étude.

De même, une valeur plus importante de k_2 indique que l'étape limitant l'adsorption peut être chimique entre le polluant et le matériau étudié (réaction chimique plus significative) [28], ce qui est probablement le cas des matériaux Zn-Fe pH Cst et Zn-Fe CD.

Selon le modèle de la diffusion intraparticulaire et l'équation établie par Morris et Weber, le tracé de la capacité d'adsorption (q_t) en fonction de la racine carrée de temps ($t^{1/2}$) pourrait prévoir le mécanisme de l'adsorption. La courbe devrait être linéaire pour une adsorption contrôlée par la diffusion intraparticulaire [29].

D'après Lazaridis et Asouhidou, 2003 ; Y. Li, 2008 ; la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ se composant de trois segments linéaires indiquent la présence de trois étapes dans le processus d'adsorption : la première partie de la courbe, est l'étape instantanée et elle est attribuée à l'adsorption à la surface externe, la seconde est l'étape progressive de l'adsorption qui est contrôlée par la diffusion intraparticulaire et la troisième étape est l'étape d'équilibre finale qui correspond à la présence d'une réaction chimique [29].

Dans ces cas, on remarque que les courbes sont composées seulement de deux parties linéaires séparées, la première, c'est l'étape qui contrôle l'effet de la couche limite, elle est attribuée à la diffusion à la surface externe du matériau, une fois cette dernière est saturée, le colorant pénètre dans la surface interne des particules à travers les pores, c'est l'étape qui correspond à la diffusion intraparticulaire. Des résultats similaires ont été trouvés par L. Lv et al, 2007 lors de leur étude concernant l'adsorption de fluorure par l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ [30] et par S. Wang et al, 2006 lors de leurs études sur l'adsorption de colorants basiques par une zéolite de nature australienne [31].

A partir des mêmes tracés, on remarque que les courbes linéaires ne passent pas par l'origine cela peut être due à la différence dans le taux de transfert de masse pendant les étapes initiales et finales de l'adsorption. Elle indique également que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant l'adsorption et qu'une adsorption surfacique peut se produire simultanément. Des résultats similaires ont été trouvés par B.Noroozi et al, 2009 pour l'adsorption d'un colorant cationique sur des chrysalides de ver de soie [32] et par B.K. Nandiet al, 2009 dans le cas de l'adsorption du colorant vert brillant sur du kaolin [15]. Dans tous les cas, la pente de la deuxième partie de la courbe donne le coefficient de diffusion intraparticulaire k_p ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$), et l'intersection de la droite avec l'axe des Y (C) donne l'effet de la couche limite [11].

K_p , C et R^2 sont rassemblées dans le Tableau III.4, Les valeurs des coefficients de régression (R^2) varient entre 0,4839 et 0,9910 pour tous les systèmes et restent toujours inférieures à celles trouvées par le modèle pseudo-second ordre.

Les valeurs de la diffusivité obtenues montrent que la diffusion intraparticulaire est affectée par le type de matériau utilisé pour l'adsorption du Rouge Cochenille A. Nous remarquons que la diffusion dans le cas de Zn-Fe pH Var1 est la plus importante ($k_p = 0,8256 \text{ mg/g} \cdot \text{mn}^{1/2}$) ; cela est sûrement dû à l'apparition d'une surface poreuse importante provoquée par le dégagement des molécules d'eau ce qui favorise l'accès et facilite la diffusion des anions du colorant à l'intérieur des pores de notre système. [33]. Une grande valeur de C, cela veut dire qu'il y a une grande contribution d'adsorption surfacique sur le phénomène de la diffusion intraparticulaire [34].

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Cochenille par les matériaux Zn-Fe synthétisés à différents pH et différentes concentrations en sels métalliques.

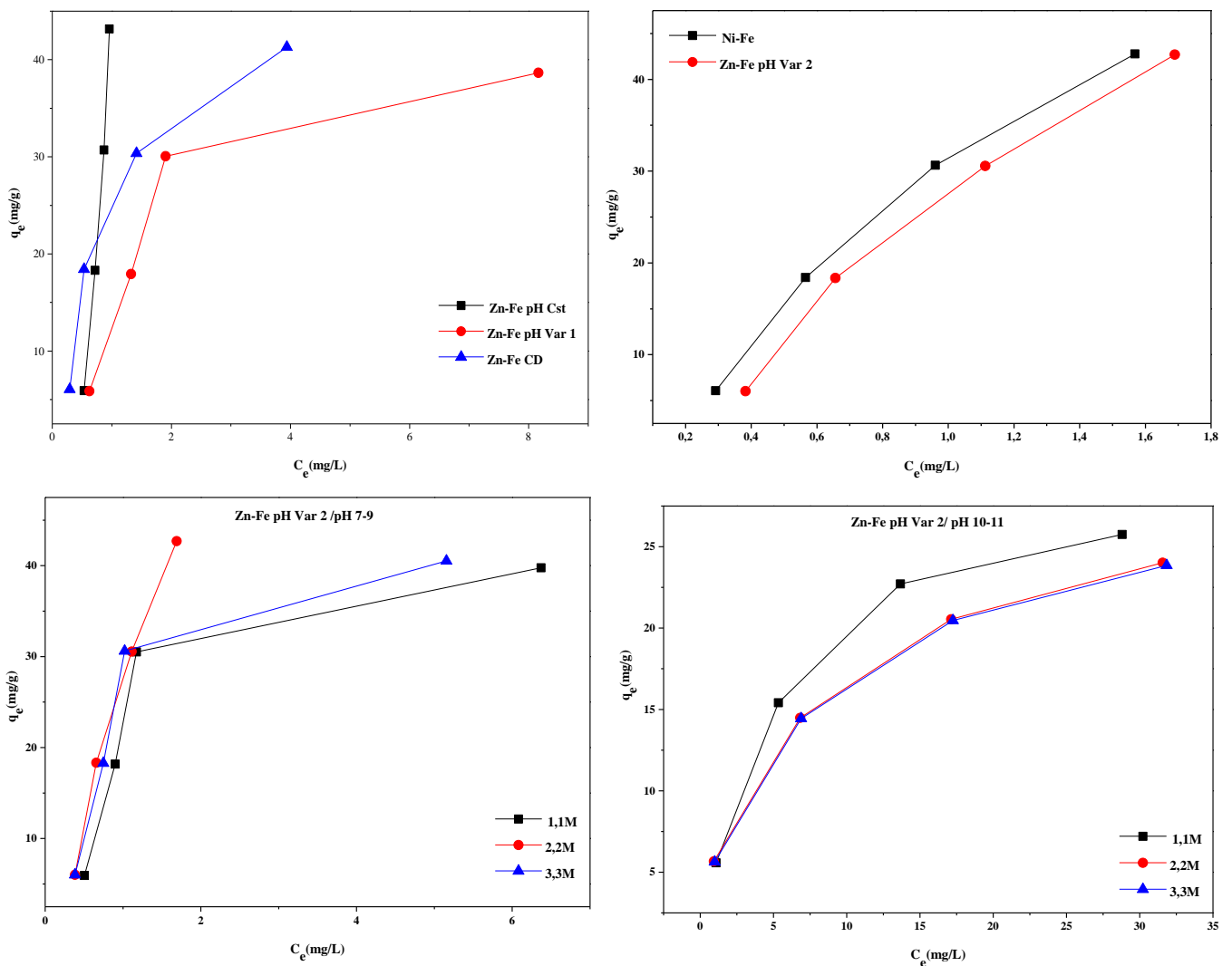
Adsorbant	Concentration Mol/L	q_e experimental ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
			k_1 (min^{-1})	q_e calculé ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e calculé ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
	1,1 M	30,51	0,04854	21,02	0,9898	0,00533	31,86	0,9976
	2,2 M	30,55	0,06365	31,53	0,9029	0,00269	33,82	0,9850
	3,3 M	30,78	0,04789	24,65	0,9607	0,00325	33,07	0,9934
	1,1 M	22,32	0,01986	13,40	0,7444	0,00441	22,59	0,9893
	2,2 M	22,34	0,01799	19,12	0,9969	0,00161	24,55	0,9934
	3,3 M	22,5	0,01853	17,10	0,9722	0,00263	23,23	0,9732

III.6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbât contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbât adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère.

Les isothermes d'adsorption du polluant étudié ont été établies à la température ambiante (20°C), en utilisant des suspensions de 80 mg de solide dans 50 mL de solutions à des concentrations croissantes en polluant allant de 10 à 70 mg.L⁻¹. Les suspensions sont agitées pendant 120 min à la vitesse 500 trs.min⁻¹. Les isothermes d'adsorption sont obtenues en traçant les quantités adsorbées à l'équilibre dans la phase solide en fonction des concentrations dans la phase liquide.

Les isothermes d'adsorption sont obtenues en traçant la quantité de polluant adsorbée (q_e en mg /g) en fonction de la concentration d'adsorbât dans la solution à l'équilibre (C_e en mg/l). Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées sur la figure III.11.



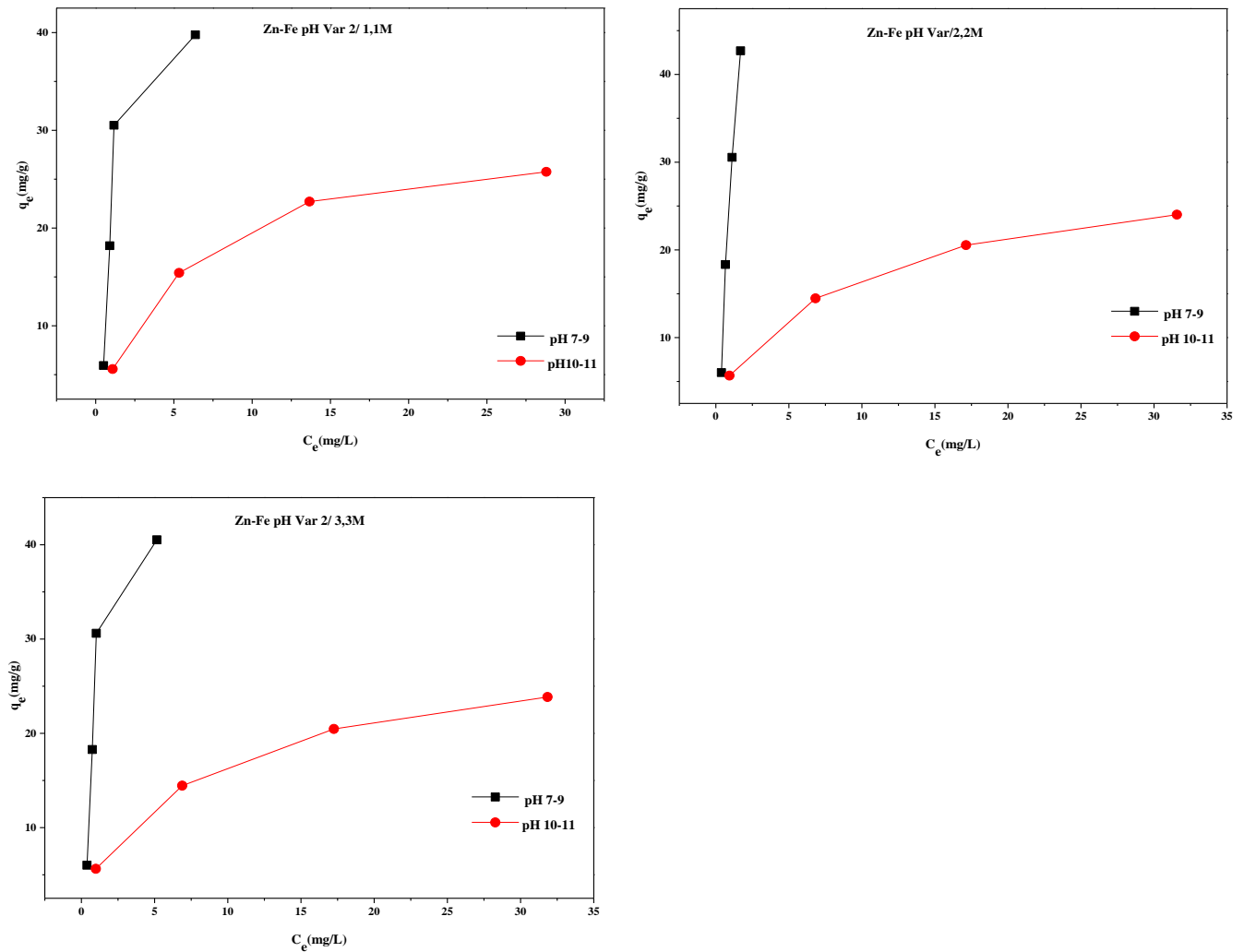


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés.

III.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous sommes intéressés seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin car ils sont les plus simples et les plus répandus.

III.6.1.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le modèle le plus utilisé pour décrire le processus d'adsorption, il suggère une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques.

En traçant la courbe $1/q_e$ en fonction $1/C_e$, on obtient les courbes représentées par la figure III.12, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Langmuir.

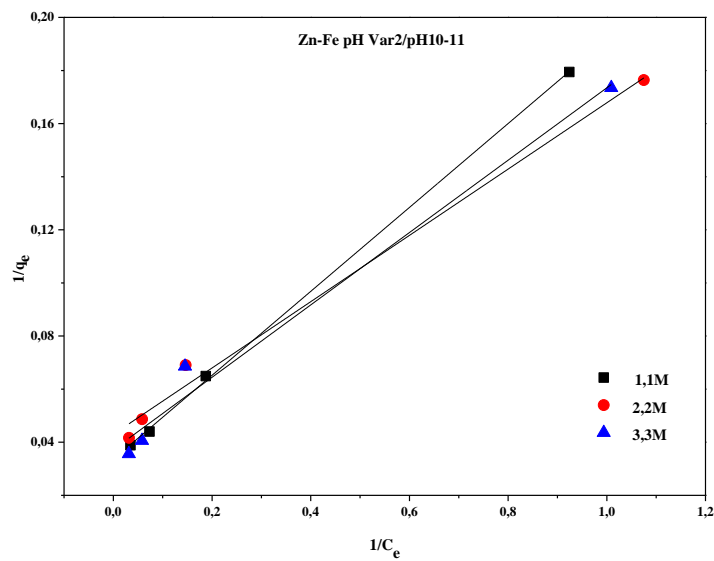
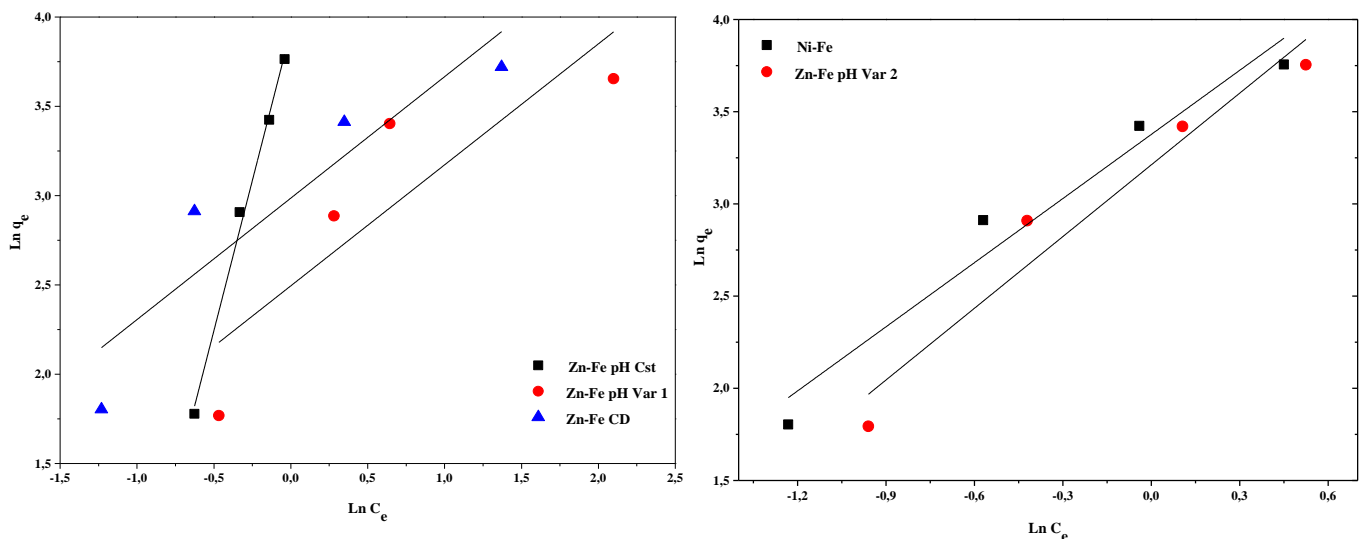


Figure III.12 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du RC A sur les matériaux synthétisés.

III.6.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes avec formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface.

En traçant la courbe $\ln q_e$ en fonction $\ln C_e$, on obtient les courbes représentées par la figure III.13, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Freundlich.



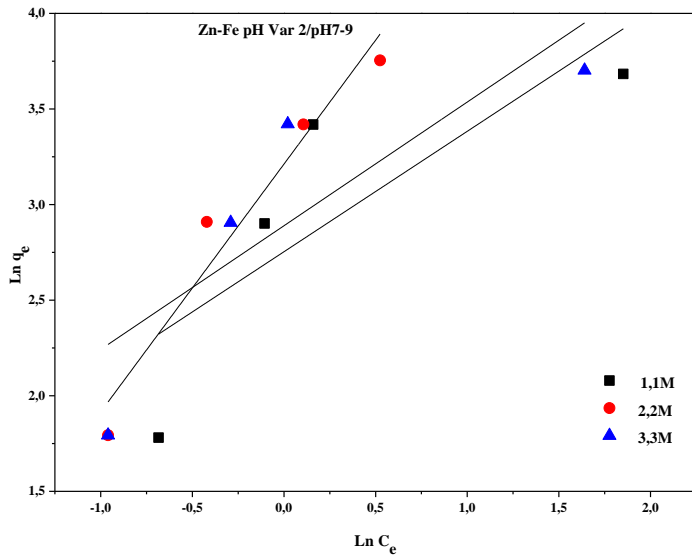
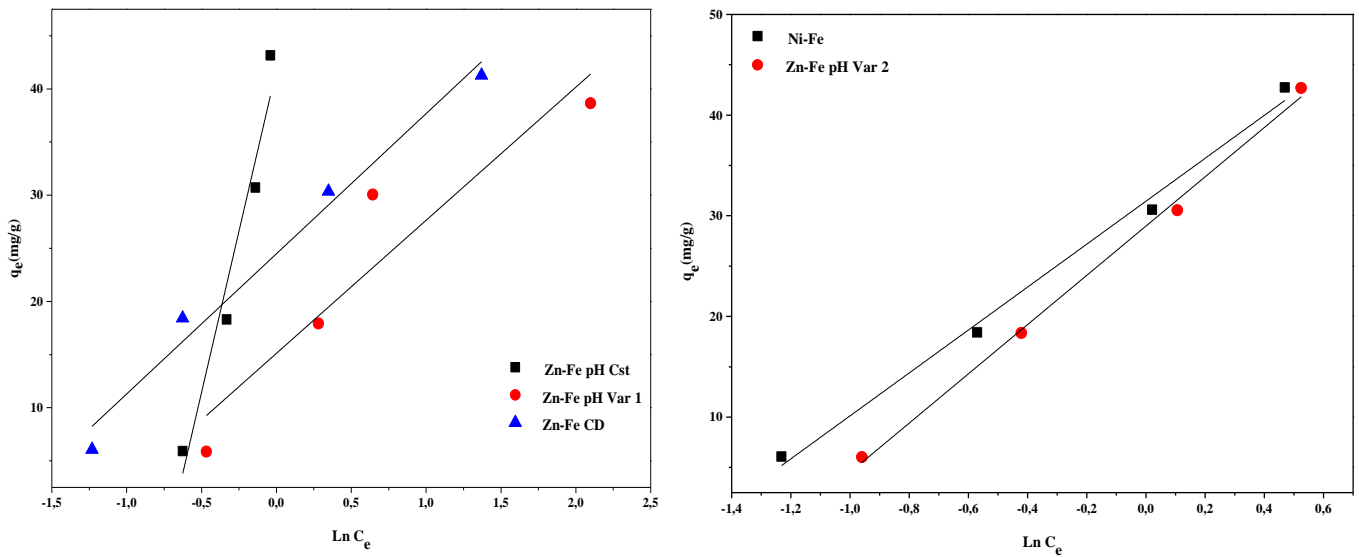


Figure III.13: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du RC A sur les matériaux synthétisés.

III.6.1.3. Modèle de Temkin

En traçant la courbe q_e en fonction $\ln C_e$, on obtient les courbes représentées par la figure III.14, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Temkin.



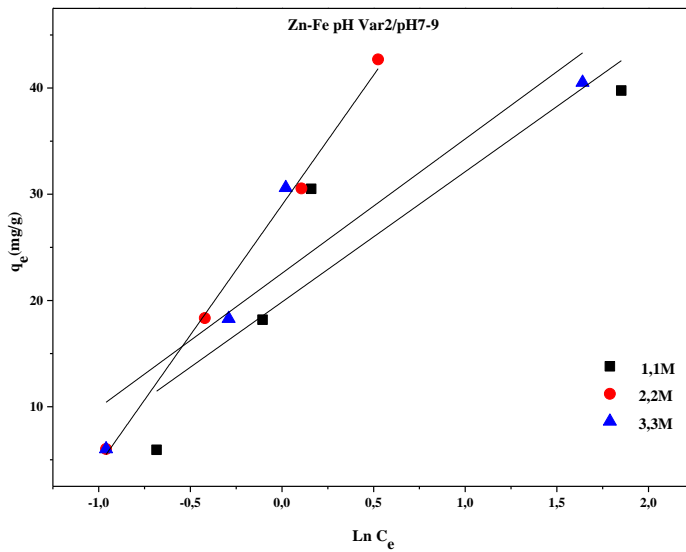


Figure III.14: Isothermes de Temkin pour l'adsorption du RC A sur les matériaux synthétisés.

Le degré d'adéquation des modèles théoriques appliqués aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation empiriques (R^2). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus d'adsorption si le coefficient R^2 est proche de 1. D'après les courbes des différents modèles testés (Langmuir, Freundlich, et Temkin) et suite aux valeurs des coefficients de régression (R^2) très élevés et proches de 1, on note que ces modèles conviennent pour décrire le phénomène de fixation des ions de colorant sur les différents matériaux étudiés.

Tableau III.6 : Constantes des modèles isothermes Temkin, Freundlich et Langmuir.

Adsorbent	Temkin isotherm constants			Freundlich isotherm constants		
	A_T ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	B_T (g mg^{-1})	R^2	K_f	n	R^2
Zn-Fe pH Cst	1,99	60,69	0,9287	50,65	0,29	0,9912
Zn-Fe DC	6,40	13,19	0,9723	19,84	1,47	0,7747
Zn-Fe pH I	3,34	12,52	0,8360	12,12	1,47	0,6427
Zn-Fe pH D	3,26	24,47	0,9970	24,82	0,77	0,9487

Tableau III.7 : Constantes des modèles isothermes Temkin, Freundlich et Langmuir

Adsorbent	Temkin isotherm constants			Freundlich isotherm constants			Langmuir isotherm model		
	A_T (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	B_T (g mg ⁻¹)	R^2	K_f	n	R^2	Q_{max}	K	R^2
Ni-Fe	4,34	21,84	0,9955	29,27	0,86	0,9594			0,1555
Zn-Fe 2.2 M -pH 7-9	3,26	24,47	0,9970	24,82	0,77	0,9487			0,3366
Zn-Fe 1.1 M -pH 7-9	5,04	12,27	0,8244	15,69	1,58	0,6644			0,7968
Zn-Fe 3.3 M -pH 7-9	5,94	12,65	0,8691	17,98	1,54	0,7189			0,8313
Zn-Fe 1.1 M -pH 10-11	2,25	6,32	0,9934	5,92	2,08	0,9574	30,12	0,207	0,9995
Zn-Fe 2.2 M -pH 10-11	2,93	5,19	0,9914	6,05	2,39	0,9909	27,24	0,206	0,9927
Zn-Fe 3.3 M -pH 10-11	2,69	5,29	0,9925	5,87	2,34	0,9896	27,39	0,197	0,9934

III.7. Etude dynamique de l'adsorption

III.7.1 Introduction

Après avoir étudié l'adsorption en mode « Batch » du colorant Rouge Cochenille A sur les différents matériaux synthétisés, nous avons procédé à l'étude de l'adsorption de ce colorant en lit fixe. La courbe de percée est utilisée pour décrire la performance du lit fixe dans une colonne. Le temps de percée et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques importantes qu'il faut prendre en compte afin de comprendre le processus d'adsorption [35].

Les paramètres qui permettent d'influer sur l'adsorption en colonne sont la hauteur du lit fixe, la concentration initiale du polluant à éliminer et le débit d'alimentation. La courbe de percée représente une évolution du rapport entre la concentration résiduelle et la concentration initiale en fonction du temps (t). L'utilisation de modèles cinétiques préétablis tels que le modèle de Thomas, Adams–Bohart, Yoon–Nelson et Clark, et le calcul de certains paramètres tels que le taux d'usage permet de mieux interpréter les courbes de percée pour mettre en place un processus d'adsorption qui soit le plus performant possible.

III.7.2. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption en lit fixe ont été réalisés sur une colonne en verre de diamètre intérieur de 1,35 cm et une hauteur de 23 cm. Afin d'éviter la fuite des particules de notre adsorbant en bas de la colonne et d'assurer une distribution uniforme de la vitesse d'écoulement, nous avons placé un support surmonté d'une couche de 2 cm de billes de verre. Le passage de la solution à travers le lit est assuré par une pompe péristaltique. Les prélèvements sont effectués à la sortie de la colonne, puis ils sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible. Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté dans la figure III.15.

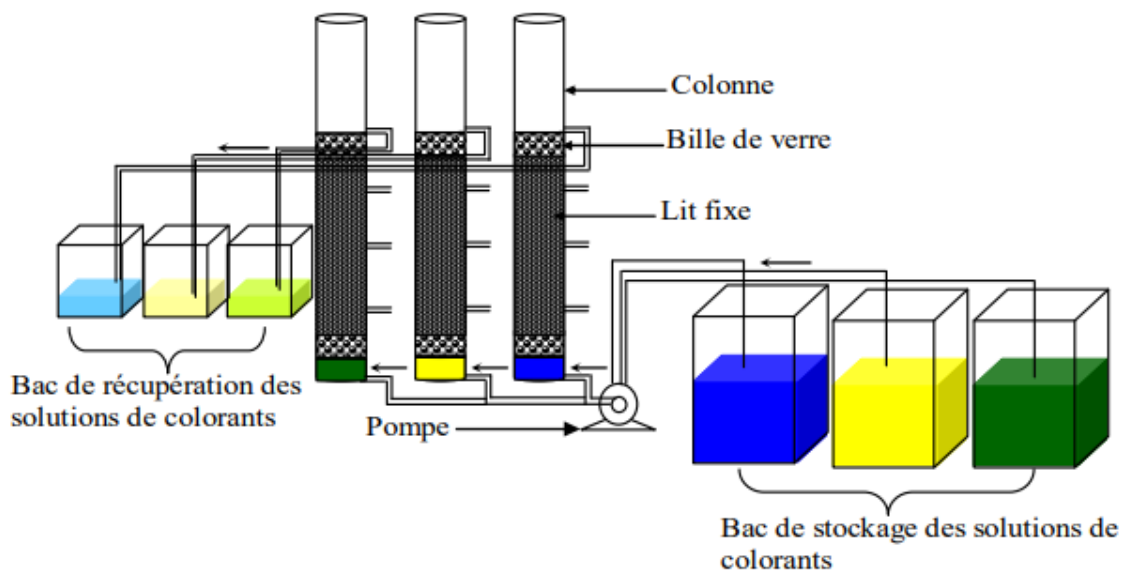


Figure III.15 Dispositif expérimental pour l'étude dynamique

III.7.3. Adsorption du Rouge Cochenille A sur les matériaux à base de Zn-Fe

III.7.3.1. Influence de la hauteur du lit

L'adsorption a été réalisée avec une vitesse d'alimentation et une concentration à l'entrée du réacteur constante, respectivement de 0,6RPM et de 10 mg.L^{-1} pour l'adsorbant « Zn-Fe pH Var 1 ».

L'évolution de la concentration en sortie du réacteur en fonction du temps pour chaque hauteur est illustrée dans la Figure III.15. En comparant les courbes de percée obtenues, nous observons d'une manière logique une augmentation de la durée de fonctionnement du réacteur avec l'augmentation de la hauteur du lit. Pour la hauteur de lit de 1,7 cm, la colonne perce dès le début de l'expérience. Le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit, ceci traduisant le fait d'une plus grande quantité d'adsorbant dans la colonne.

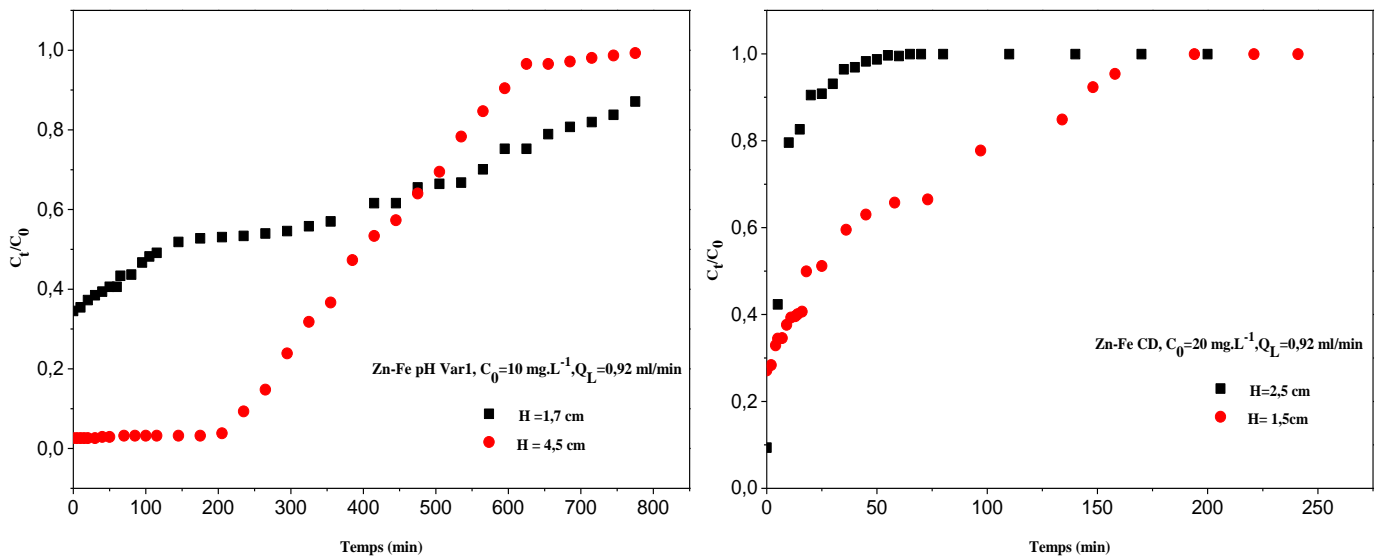


Figure III.16 : Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du RC A.

III.7.3.2. Influence de la vitesse d'alimentation

La vitesse de transfert dans le réacteur est un paramètre important qui modifie les performances du lit.

Dans cette expérimentation, l'effet du débit d'alimentation a été examiné dans les conditions suivantes :

- adsorbant : Zn-Fe CD
- Débit d'alimentation : $0,92$; $1,53 \text{ ml.min}^{-1}$
- Concentration d'entrée en RC A : 20 mg.L^{-1} ;
- Hauteur du lit : $2,5 \text{ cm}$

Les courbes de percée sont représentées graphiquement sur la Figure III.17.

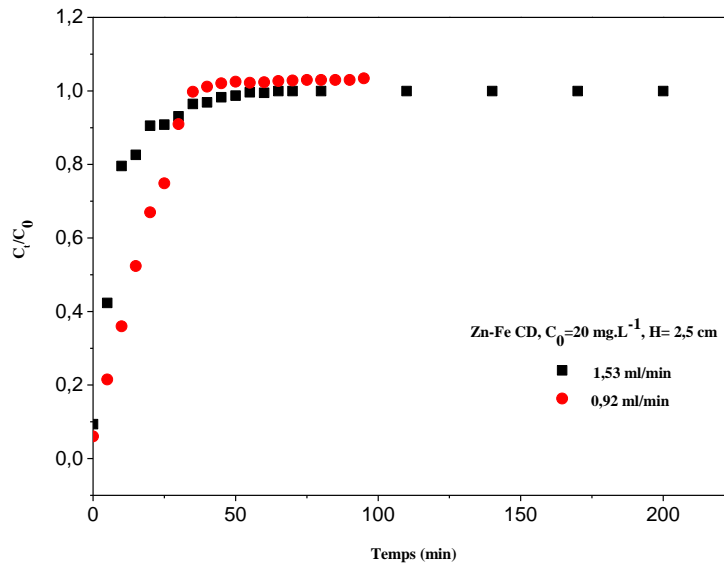


Figure III.17 : Influence du débit d'alimentation sur l'adsorption du RC A par Zn-Fe CD.

Comme précédemment, les colonnes percent dès le début de l'alimentation et ce quel que soit le débit. Les résultats montrent clairement que le rapport C/C_0 augmente plus rapidement avec l'augmentation du débit pendant les 30 premières minutes. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation du débit limite la diffusion du soluté, l'adsorbant n'a pas suffisamment le temps pour diffuser dans l'ensemble de la particule de l'adsorbant. Au-delà de 30 minutes, la variation de ce rapport en fonction du temps est identique pour les deux débits choisis. On peut conclure que la gamme choisie n'a pas une grande influence sur les courbes de percée.

III.7.3.3. Influence de la nature de l'adsorbant

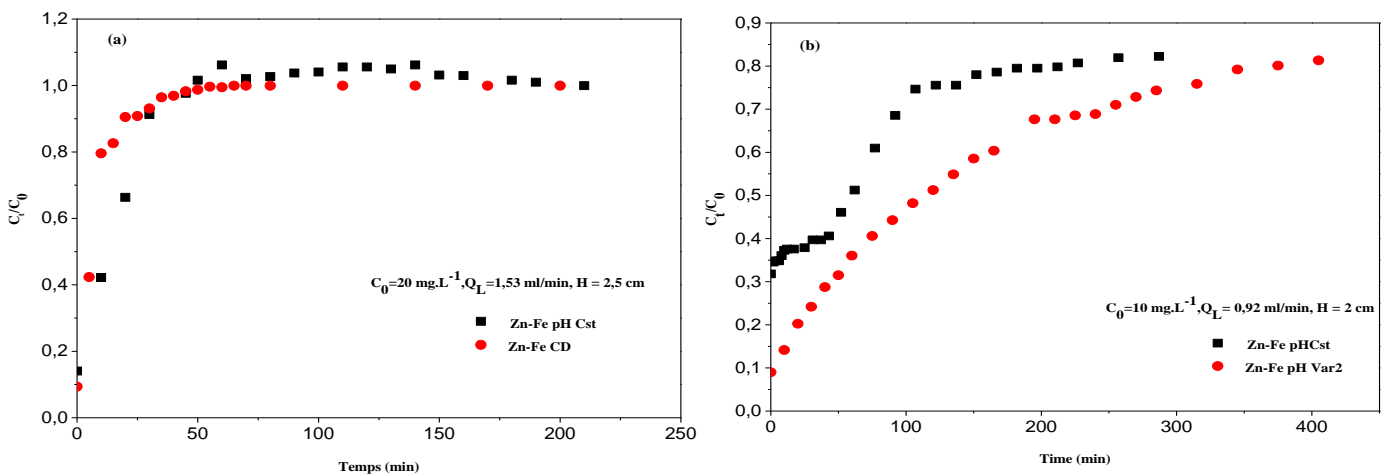


Figure III.18 : Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant RC A.

Les courbes de percées obtenues pour les deux catalyseurs Zn-Fe Ph Cst et Zn-Fe CD sont illustrés dans la Figure III.18 (a) avec une hauteur du lit de 2,5 cm, un débit d'alimentation de 1 RPM et une concentration initiale en colorant de 20 mg/L. La colonne perce dès le début de l'adsorption. Ces deux types de courbes ont la même allure. Les courbes montrent clairement que la nature de l'adsorbant n'a pas une influence significative sur la courbe de percée. Les mêmes résultats ont été trouvés dans le système batch.

En revanche, les deux courbes de la figure III.18 (b) ne présentent pas la même allure, ceci peut être attribué à une faible affinité du colorant avec l'adsorbant Zn-Fe synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH variable. On notera également une plus forte concentration de sortie aux perçages. Ceci peut être attribué aux conditions opératoires non optimisées.

On remarque aussi que les deux perçages ne paraissent pas devoir converger vers la valeur de la concentration d'entrée. Ceci ne peut s'expliquer que par une très lente montée vers la concentration d'entrée due à la diffusion beaucoup plus lente en adsorbant.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de perçage qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical [36]. Sur les figures III-16 - III-18, la forme en S des courbes de percée n'est pas marquée, et le front de perçage n'est pas vertical excepté pour la colonne alimentée avec l'adsorbant Zn-Fe synthétisé à pH variable 1 et dont la hauteur est de 4,5 cm. Les perçages n'ont donc pas été faits dans des conditions optimales. Soit le lit n'était peut-être pas bien compacté ou soit les conditions opératoires ne sont pas très satisfaisantes (vitesse =0,6 et 1RPM). Il n'y a donc pas assez de temps pour permettre une bonne diffusion du colorant dans les pores. Les perçages auraient dû être conduits avec des débits beaucoup plus faibles (0,3 et 0,1 RPM) pour améliorer cette diffusion dans les pores ou bien peut être attribué à la taille des particules des adsorbants.

III.7.4. Modélisation des courbes de percée

Les courbes de percée obtenues ont été ajustées par régression linéaire avec les modèles les plus utilisés notamment le modèle de Thomas et le modèle de Nelson-Yoon.

L'application de ces modèles nous permet d'accéder aux paramètres de Nelson-Yoon et de Thomas. Les différents paramètres obtenus lors de la modélisation des courbes précédentes sont rassemblés dans le Tableau III.6.

En analysant les coefficients de corrélation obtenus pour cet ajustement, on remarque que ces valeurs sont assez faibles. On peut expliquer ce défaut d'ajustement par l'origine de l'équation du modèle de Thomas qui est basée sur l'utilisation de l'isotherme de Langmuir et sur une cinétique de réaction de deuxième ordre réversible. Ce modèle est plus adéquat pour des cinétiques d'adsorption où les diffusions interne et externe sont absentes [37] ce qui n'est pas le cas dans le cadre de cette étude. Par rapport aux

paramètres du modèle, on remarque que la capacité d'adsorption et la constante de Thomas calculées par régression linéaire dépend des conditions opératoires (nature de l'adsorbant, hauteur du lit et le débit d'alimentation).

Le modèle de Nelson-Yoon est représenté par une équation assez simple pour relier une concentration de sortie de la colonne à un instant t . Pour développer cette équation les auteurs se sont basés sur des hypothèses reliées au taux de diminution de la probabilité d'adsorption [38]. En examinant les paramètres du modèle obtenus par la régression linéaire on remarque que les paramètres K_{YN} et $t_{1/2}$, qui représente le temps requis pour atteindre 50% de la concentration initiale dépendent des conditions opératoires.

Tableau III.8 : différents paramètres des modèles Thomas et Nelson-Yoon

Adsorbant	H (cm)	Q_L (ml/min)	C_0 (mg.L ⁻¹)	K_{YN} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	K_{th} (l.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	q_0 (mg.g ⁻¹)	t_p (min)	t_s (min)	R^2
Zn-Fe pH Var1	4,5	0,92	10	0,0111	389,25	0,00111	787,254	235	625	0,9717
Zn-Fe pH Var1	1,7	0,92	10	0,0332	182,64	0,00025	1026,64	n.d	n.d	0,8131
Zn-Fe pH Cst	2	0,92	10	0,0027	32,148	0,00027	212,213	40	110	0,1895
Zn-Fe 2,2M pH Var2	2	0,92	10	0,0059	171,28	0,00059	1121,47	n.d	n.d	0,6363
Zn-Fe CD	1,5	0,92	20	0,0332	31,21	0,00166	369,771	n.d	n.d	0,9139
Zn-Fe CD	2,5	0,92	20	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,0021
Zn-Fe CD	2,5	1,54	20	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,1762
Zn-Fe pH Cst	2,5	1,54	20	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,0632

Comme les colonnes percent dès le début de l'expérience, le temps expérimental de percée ne peut pas être indiqué sauf pour la colonne alimentée avec un débit de 0,92 ml/min, une concentration de 10 mg/L, les adsorbants Zn-Fe pH Var1 et Zn-Fe pH Cst dont la hauteur du lit est de 4,5 cm et 2 cm respectivement.

III.8. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié la capacité d'adsorption du colorant Rouge Cochenille A sur les matériaux synthétisés en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux qui sont le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale de colorant ainsi que l'étude de l'influence des conditions de synthèse sur la formation des hydroxydes doubles lamellaires sur l'adsorption du colorant, à savoir : la méthode de synthèse, le pH de synthèse, la nature du cation divalent et la concentration en sels métalliques.

L'étude cinétique a montré que les temps d'équilibre de fixation du colorant sont variables en fonction du matériau utilisé, et la cinétique la plus rapide est observée pour l'hydroxyde double lamellaire à base de Zn-Fe pH Cst. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption et pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur les différents matériaux, une modélisation des données cinétiques a été réalisée par l'application de plusieurs modèles théoriques dont on cite : réaction d'ordre 1, réaction d'ordre 2, Le modèle Elovitch et la diffusion intraparticulaire. Cette modélisation a révélé que le modèle d'ordre 2 est le meilleur à décrire la cinétique d'adsorption du Rouge Cochenille A sur les particules des différents matériaux synthétisés indiquant que l'étape limitant l'adsorption est probablement chimique.

La capacité d'adsorption du colorant sur les différents matériaux a été déterminée sur une gamme de pH allant de 2 à 11. Il a été constaté que le pH n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption pour la phase Ni-Fe. Pour les autres adsorbants, une diminution de la capacité d'adsorption est observée à des pH basiques (> 8).

Il a été démontré que la capacité d'adsorption est optimisée par une augmentation de la température. Cela montre le caractère endothermique de l'adsorption du Rouge Cochenille A sur les différents matériaux synthétisés.

Dans le but de caractériser d'avantage ce processus, des facteurs thermodynamiques incluant la variation d'enthalpie libre ΔG° , la variation de l'enthalpie ΔH et la variation de l'entropie d'adsorption ΔS ont été déterminées.

L'analyse des résultats obtenus a montré que l'adsorption du colorant sur les matériaux Ni-Fe, Zn-Fe pH Cst et Zn-Fe pH Var 1 (pH 7-9/2,2M) est régie par une physisorption, par contre pour les matériaux Zn-Fe DC et Zn-Fe pH Var 2 (pH 7-9/2,2M), le processus de fixation du Rouge Cochenille A est caractérisé par une adsorption physique suivie d'un effet chimique (réaction d'intercalation).

En comparant les résultats d'adsorption du Rouge Cochenille A sur les différents matériaux élaborés, la quantité de colorant fixée se fait dans l'ordre suivant : Ni-Fe > Zn-Fe pH Cst > Zn-Fe CD > Zn-Fe pH Var2/pH7-9/1,1-2,2-3,3M > Zn-Fe pH Var 1 > Zn-Fe pH Var2/pH 10-11/1,1-2,2-3,3M.

Par conséquent et compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude, les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés peuvent être considérés comme des matériaux assez prometteurs pour être utilisés en tant qu'adsorbants efficaces pour la décoloration des effluent contaminés par des colorants anioniques.

Quant à l'étude de l'élimination du colorant Rouge Cochenille A sur les matériaux synthétisés en mode dynamique, elle a montré que la hauteur du lit, le débit d'alimentation et la nature de l'adsorbant sont es paramètres qui influent sur la performance de la rétention en colonne. Le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit. L'augmentation du débit limite la diffusion du soluté, l'adsorbat n'a pas suffisamment le temps pour diffuser dans l'ensemble de la particule de l'adsorbant. Quant à l'effet de la nature de l'adsorbant, nous constatons qu'il est insignifiant pour les deux adsorbants Zn-Fe pH Cst et Zn-Fe CD. En revanche, les deux courbes des deux adsorbants Zn-Fe pH Cst et Zn-Fe pH variable ne présentent pas la même allure, ceci peut être attribué à une faible affinité du colorant avec l'adsorbant Zn-Fe synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH variable.

L'application des modèles cinétiques de Thomas et de Yoon-Nelson, nous a permis d'évaluer les paramètres caractérisant chaque modèle. En examinant les paramètres des modèles obtenus par la régression linéaire on remarque qu'ils dépendent des conditions opératoires.

Références bibliographiques

- [1] : W. Lemerini, Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine, thèse de doctorat, université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, 2016.
- [2] : M. Islam, R. Patel, Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 524.
- [3] : R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, *Desalination* 268 (2011) 111-116.
- [4] : N. Caliskan, A.R. Kul, S. Alkan, E.G. Sogut, I. Alacabey, Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 27-36.
- [5] : L.R. Bonetto, F. Ferrarini, C. De Marco, J.S. Crespo, R. Guegan, M. Giovanela, Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent, *J. Water Process. Eng.* 6 (2015) 11- 20.
- [6] : N. B. H. Abdelkader, A. Bentouami, Z. Derriche, N. Bettahar and L. C. De Menorval, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chem. Eng. Sci.* 169 (2011) 231-238.
- [7] : M. Zubair, M. Daudb, G. McKay, F. Shehzad and M. A. Al-Harhib, Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 279-292.
- [8] : H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala and L. Arab, Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 142-149.
- [9] : Y.Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 69-77.
- [10] : M.X. Zhu, Y.P. Li, M. Xie, H.Z. Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *J. Hazard. Mater.* 120 (2005) 163-171.
- [11] : Y.Li, B. Gao, T. Wu, B. Wang, X. Li, Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1098-1104.
- [12] : G. Darmograi, B. Prelot, G. Layrac, D. Tichit, G. Martin-Gassin, F. Salles, J. Zajac, (2015). Study of adsorption and intercalation of orange-type dyes into Mg–Al layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. C*, 119(41) (2015) 23388-23397.
- [13] : L. Nong, C. Xiao, W. Jiang, Azo dye removal from aqueous solution by organic-inorganic hybrid dodecanoic acid modified layered Mg–Al hydrotalcite. *Korean J. Chem. Eng.* 28(3) (2011) 933-938.
- [14] : D.S. Tong, M. Liu, L. Li, C.X. Lin, W.H. Yu, Z.P. Xu, C.H. Zhou, Transformation of alunite residuals into layered double hydroxides and oxides for adsorption of acid red G dye. *Appl. Clay Sci.* 70 (2012) 1-7.
- [15] : B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.* 161(1) (2009) 387-395.
- [16] : Z.M. Ni, S.J. Xia, L.G. Wang, F.F. Xing, G.X. Pan, (2007) Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci.* 316(2) (2007) 284-291.

- [17] : M. Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate-and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *J. Hazard. Mater*, 153(3) (2008) 911-918.
- [18] : P.Wu, T. Wu, W. He, L. Sun, Y. Li, D. Sun, Adsorption properties of dodecylsulfate-intercalated layered double hydroxide for various dyes in water. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*, 436 (2013) 726-731.
- [19] : S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *J. Colloid Interface Sci*, 270(2) (2004) 255-261.
- [20] : A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid Interface Sci*, 291 (2005) 588-592.
- [21] : S.A. Khan, R. Rehman, M.A. Khan, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *J. Waste Manag*, 15 (1995) 271-282.
- [22] : L. Lian, L. Guo, C. Guo, Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite, *J. Hazard. Mater*, 161(1) (2009) 126-131.
- [23] : Y. Kohno, K. Totsuka, S. Ikoma, K. Yoda, M. Shibata, R. Matsushima, K. Kobayashi, (2009) Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite. *J. Colloid Interface Sci*, 337(1) (2009) 117-121.
- [24] : Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption on to peat, *Adsorpt. Sci. Technol*, 16 (1998) 243-255.
- [25] : Y.M. Zheng, N. Li, W.D. Zhang, Preparation of nanostructured microspheres of Zn–Mg–Al layered double hydroxides with high adsorption property. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*, 415 (2012) 195-201.
- [26] : D. Chen, Y. Li, J. Zhang, W. Li, J. Zhou, L. Shao, G. Qian, Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. *J. Hazard. Mater*, 243 (2012) 152-160.
- [27] : F. Zhou, R. Shi, Y. Zhu, (2011) Significant enhancement of the visible photocatalytic degradation performances of γ -Bi₂MoO₆ nanoplate by graphene hybridization, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 340(1-2) (2011) 77-82.
- [28] : Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34(5) (1999) 451-465.
- [29] : N.K. Lazaridis, D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. *Water Res*, 37(12) (2003) 2875-2882.
- [30] : L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, Z. Zhou, Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Water Res*, 41(7) (2007)1534-1542.
- [31] : S. Wang, Z.H. Zhu, Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater*, 136(3) (2006) 946-952.
- [32] : B. Noroozi, G.A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, (2007). Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa, *J. Hazard. Mater*, 139(1) (2007) 167-174.
- [33] : P. Bera, M. Rajamathi, M.S. Hegde, P.V. Kamath, Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites, *Bull. Mater. Sci*, 23(2) (2000) 141-145.

- [34] :N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and pigments*, 51(1) (2001) 25-40.
- [35] : C. A. Demarchi, Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan–Fe(III) complex in fixed-bed systems, *J. Water Process Eng*, 7 (2015) 141–152.
- [36] : N.J.Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, thèse de doctorat, université de toulouse, Mars 2010.
- [37] : A. Ahmad, B. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *J. Hazard. Mater*, 175 (1-3) (2010) 298-303.
- [38] : Y.Yoon, J. Nelson, Application of Gas-Adsorption Kinetics. 1. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, 1984.

CHAPITRE IV

Elimination des colorants par les procédés d'oxydation avancée

*Partie A : Elimination du colorant Rouge Cochenille A par
Fenton Hétérogène*

*Partie B : Elimination du colorant Bleu de Méthylène par
Photocatalyse Hétérogène*

Partie A : Elimination du colorant Rouge Cochenille A par Fenton Hétérogène

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à deux types de procédés d'oxydation avancée en phase aqueuse: l'oxydation fenton hétérogène et la photocatalyse hétérogène.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la dégradation du colorant Rouge Cochenille A par Fenton hétérogène en utilisant un catalyseur type hydrotalcite à base de fer.

IV.1. Protocole expérimental

Les tests d'élimination du RC A par procédé Fenton sont réalisés en mettant le colorant au contact du matériau avec ajout d'eau oxygénée H_2O_2 à des conditions opératoires bien définies. Pour le suivi de la réaction, des prélèvements ont été réalisés toutes les 5 minutes. Les échantillons du mélange réactionnel prélevés durant les tests d'élimination sont d'abord centrifugés à 1000 rpm pendant dix (10) minutes avant mesure, afin de séparer la partie solide de la partie liquide. Les pH initiaux des solutions de RC A ont été ajustés aux valeurs souhaitées en utilisant des solutions concentrées d'acide chloridrique et d'hydroxyde de sodium. Les tests ont été effectués dans un réacteur double paroi de 250 mL sous agitation à 500 tr/min et à température ambiante.

IV.2. Mécanisme de décoloration du RC A

L'élimination du RC A par H_2O_2 sans catalyseur a été étudiée. Les performances du catalyseur Mg-Fe HDL, synthétisé et caractérisé, ont été testées dans cette partie, aussi bien en absence (adsorption) qu'en présence (procédé Fenton) du peroxyde d'hydrogène pour l'élimination du RC A. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1.

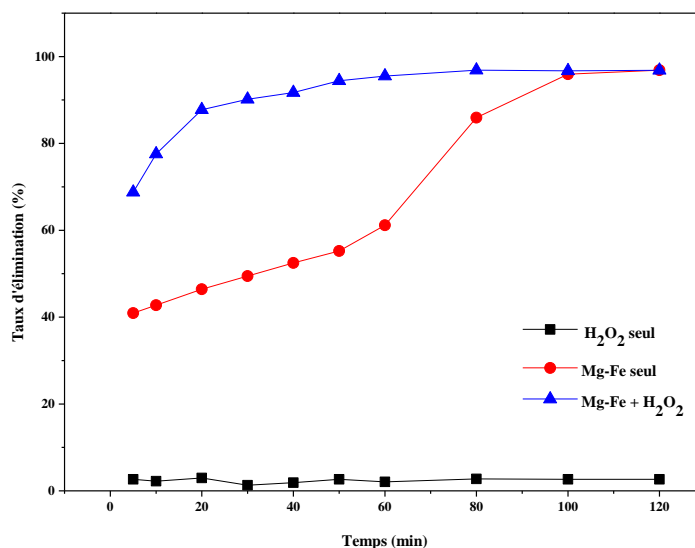


Figure IV.1 : Taux d'élimination du RC A par H_2O_2 seul, par adsorption (Mg-Fe seul) et par fenton hétérogène (Mg-Fe + H_2O_2). ($C_s = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, $V_{H_2O_2} = 1 \text{ mL}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

Le taux d'élimination du RC A était nul même au bout de 2 heures de réaction. Il est connu que le potentiel d'oxydation de H_2O_2 est faible comparativement aux potentiels d'oxydation des radicaux hydroxyles (HO^\bullet , HO_2^\bullet ...). Aussi, Katafias et al affirme que le H_2O_2 n'est pas efficace pour l'oxydation du BM dans un milieu acide même s'il est utilisé à une concentration élevée [1].

Le catalyseur Mg-Fe a présenté une capacité d'adsorption de polluant de 49% après 30 minutes de réaction due à l'adsorption du colorant par le catalyseur. Suite à l'ajout de l'eau oxygénée, une augmentation du taux d'élimination de l'ordre de 42 % a été observée. En effet, un taux d'élimination de 96 % a été obtenu après une heure de réaction. Les taux d'élimination du RC A obtenus à chaque prélèvement au cours de ces tests confirment que le peroxyde d'hydrogène est activé par le catalyseur et que la réaction se passe à la surface du solide.

Afin de mieux observer l'élimination du RC A par procédé Fenton avec ce catalyseur, de nouveaux tests ont été effectués en étudiant l'effet des paramètres influençant sur le procédé Fenton Hétérogène sur l'élimination du RC A.

IV.3. Influence des paramètres opératoires sur les performances d'élimination du RC A par le catalyseur hydrotalcite à base de fer.

Les paramètres opératoires, tels que pH, concentration initiale de colorant, dosage de catalyseur et volume de H_2O_2 ont une grande influence sur le procédé Fenton. Cette partie consiste à étudier l'effet de ces paramètres sur l'élimination du RC A par Fenton hétérogène en utilisant le catalyseur Mg-Fe HDL et de déterminer leurs valeurs optimales.

La plage de valeurs étudiée pour chaque paramètre est inscrite dans le Tableau IV.1. Un paramètre est varié pendant que les autres sont maintenus constants pendant chaque test.

Tableau IV.1 : Valeurs utilisées pour l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le procédé Fenton

Paramètre	Valeur
pH initial	2,5 ; 3 ; 4 et pH naturel (5,6)
Concentration initiale de RC A [$mg \cdot L^{-1}$]	10, 20, 30 et 50
Dosage initial de l'hydrotalcite [$g \cdot L^{-1}$]	0,5 ; 1 ; 1,5 et 2
Volume de H_2O_2 [ml]	0,6 ; 1 ; 1,6 et 2

IV.3.1. Influence du pH

L'influence du pH sur l'élimination du RC A par Fenton hétérogène a été étudiée sur une plage de pH de 2,5 à 5,6. Les taux d'élimination obtenus sont présentés sur la Figure IV.2 et l'élimination maximale obtenue pour chaque pH est transcrite dans le Tableau IV.2.

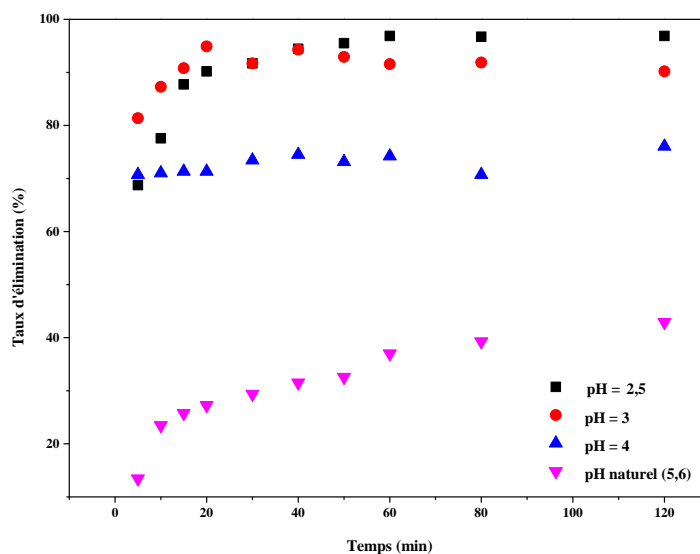


Figure IV.2 : Influence du pH sur l'élimination du RC A en 120 minutes. ($C_s = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mL}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$).

Tableau IV.2 : Taux d'élimination maximal du RC A par Fenton hétérogène pour différent pH

pH initial	2,5	3	4	5,6
Taux d'élimination (%)	91,85	90,18	76,04	42,91

Cette étude de l'influence du pH révèle globalement que la réaction évolue très lentement à pH naturel que celle observée aux pH très acides. Le pH optimum pour l'élimination du RC A par Fenton hétérogène était de 2,5. La valeur du pH optimum pour le procédé Fenton homogène est connue, d'après les études précédentes, être autour de 3. Cette valeur est principalement liée à la formation des précipités de fer ($[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{solide}}$ ou $[\text{FeO}(\text{OH})]_{\text{solide}}$) aux pH inférieur à 3, réduisant ainsi le nombre d'ions ferreux utiles pour catalyser la réaction de Fenton. La formation de précipité en Fenton hétérogène est improbable. Un taux d'élimination du RCA de près de 90 % a été obtenu aux pH 2.5 et 3. En plus, 75% de RC A ont pu être éliminé à pH = 4. Ce procédé Fenton est donc moins sensible au pH que le procédé Fenton en homogène. Il a été démontré dans la littérature que l'utilisation des matériaux argileux contenant du fer, en tant que catalyseur Fenton hétérogène, présentait l'avantage d'élever la valeur du pH optimum et d'agrandir l'intervalle du pH du procédé [2-4]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène (O_2) et en eau (H_2O) aux pH élevés peut être le facteur limitant la réaction de Fenton aux pH neutre et basique [5,6]. En outre, le radical hydroxyle est moins puissant à pH basique avec un potentiel standard par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) de 2,81 V dans les milieux acides contre 1,55 V dans les milieux basiques [7].

IV.3.2. Influence de la concentration initiale de colorant

L'effet de la concentration initiale du RC A sur la décoloration du colorant par Fenton hétérogène en utilisant le catalyseur a également été étudié et le taux d'élimination à différentes concentrations initiales est représenté en fonction du temps sur la Figure IV.3.

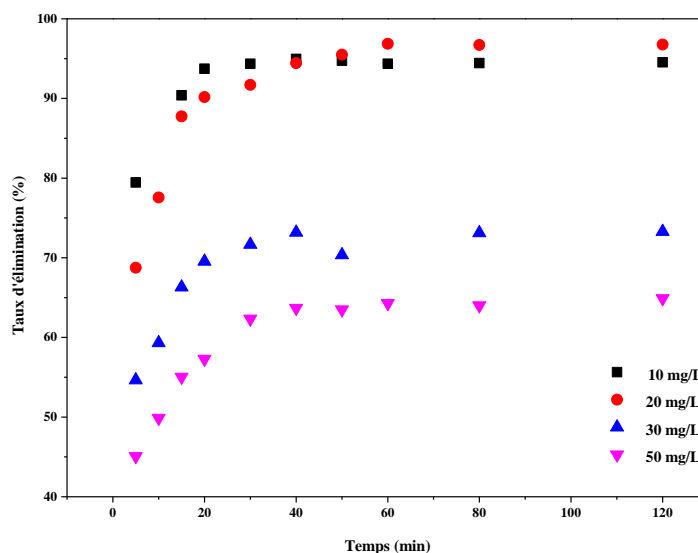


Figure IV.3 : Influence de la concentration initiale en colorant sur l'élimination du RC A en 120 minutes. ($C_s = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1\text{mL}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

Le taux d'élimination du RC A était sensiblement égal aux concentrations initiales de 10 et 20 mg L^{-1} . Cependant, une diminution du taux d'élimination est observée aux concentrations initiales de RC A supérieures à 30 mg L^{-1} pour la même période de réaction. Cette diminution est probablement due au grand nombre de molécules de RC A présentes dans la solution pour un même nombre de radicaux hydroxyles formés. Aussi la concentration initiale élevée du polluant crée une adsorption compétitive sur la surface du catalyseur entre les molécules de RC A d'une part. D'autre part, l'adsorption des produits de dégradation intermédiaires ou sous-produits de dégradation du RC A réduit le nombre de sites catalytiques au cours de la réaction et par conséquent l'élimination du colorant. Néanmoins, plus de 60% d'élimination du RC A est observée pour la plus forte concentration initiale de 50 mg L^{-1} au bout de 120 minutes. Ce qui est encourageant sachant que la concentration des colorants habituellement trouvés dans les eaux usées d'industrie est comprise entre 10 et 250 mg L^{-1} [8].

Tableau IV.3 : Taux d'élimination maximal du RC A par Fenton hétérogène pour différentes concentrations initiales en polluant

Concentration initiale (mg.L^{-1})	10	20	30	50
Taux d'élimination (%)	94,95	96,86	73,19	64,27

IV.3.3. Influence de H₂O₂

L'ajout du peroxyde d'hydrogène est le facteur déclenchant la réaction de Fenton donc sa concentration initiale est un paramètre très important dans le procédé Fenton hétérogène.

La Figure IV.4 montre l'évolution du taux d'élimination du RC A par le système Mg-Fe HDL/H₂O₂ en faisant varier la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène.

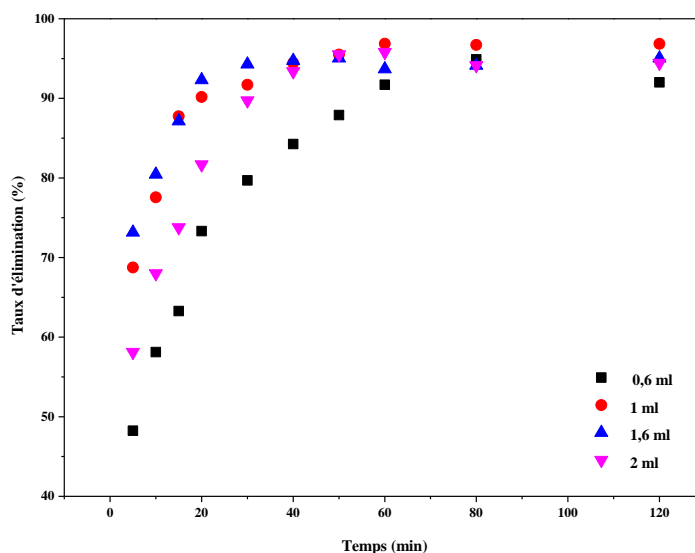


Figure IV.4 : Influence du volume de H₂O₂ sur l'élimination du RC A en 120 minutes. ($C_s = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

49% du RC A ont été adsorbés sur le catalyseur Mg-Fe après 30 minutes pendant l'expérience sans H₂O₂, et l'équilibre d'adsorption est atteint à 100 min, démontré par l'obtention d'un plateau à partir de ce temps (Figure V.1). Les valeurs du taux d'élimination du RC A ont augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ de 0,6 à 1,6 mL (Tableau IV.4). En effet, l'augmentation de la concentration de H₂O₂ a stimulé la production de radicaux hydroxyles sur la surface du catalyseur Mg-Fe HDL, qui a par conséquent accéléré et augmenté le taux d'élimination du RC A. Toutefois, l'augmentation du taux d'élimination était de moins en moins importante lorsque la concentration de H₂O₂ a augmenté. Ceci est lié au piégeage des radicaux hydroxyles °OH entraînant la réduction du nombre disponible et donc du taux d'élimination étant donné que les radicaux hydroperoxydes (HOO°) générés sont significativement moins réactifs [9]

IV.3.4. Influence du dosage initial du catalyseur Mg-Fe HDL

La Figure IV.5 représente l'influence du dosage du catalyseur sur l'élimination du RC A.

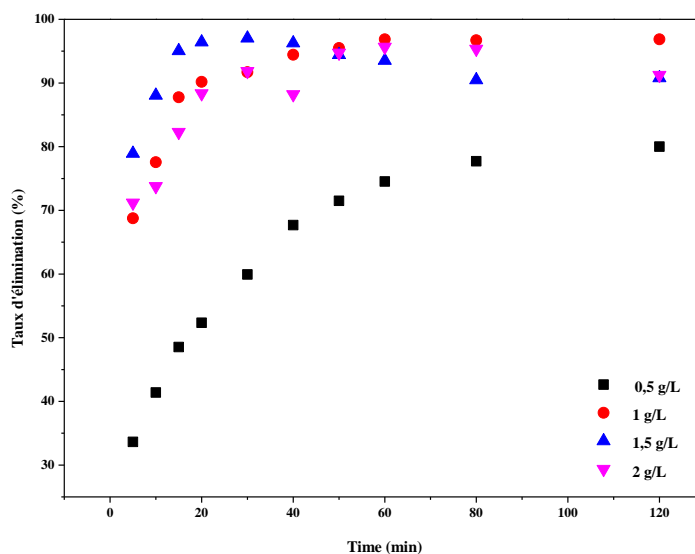


Figure IV.5 : Influence du dosage du catalyseur sur l'élimination du RC A en 120 minutes. ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mL}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

L'expérience réalisée avec H_2O_2 seul, sans catalyseur (0 mg.L^{-1}) a conduit à une élimination quasi nulle du RC A ce qui confirme que le H_2O_2 seul ne peut pas dégrader le RC A (Figure IV.1). Ce qui est évident à cause de son faible pouvoir oxydant (1,77 par rapport à ENH [10]). Un taux d'élimination plus élevé a été observé au fur et à mesure que le dosage du catalyseur augmentait à cause de l'augmentation des sites catalytiques actifs à la surface du catalyseur et par conséquent des radicaux hydroxyles libres générés. Le taux d'élimination du RC A est passé de 80 à 95% lorsque le dosage du catalyseur Mg-Fe a été augmenté de 0.5 à 2 g.L^{-1} .

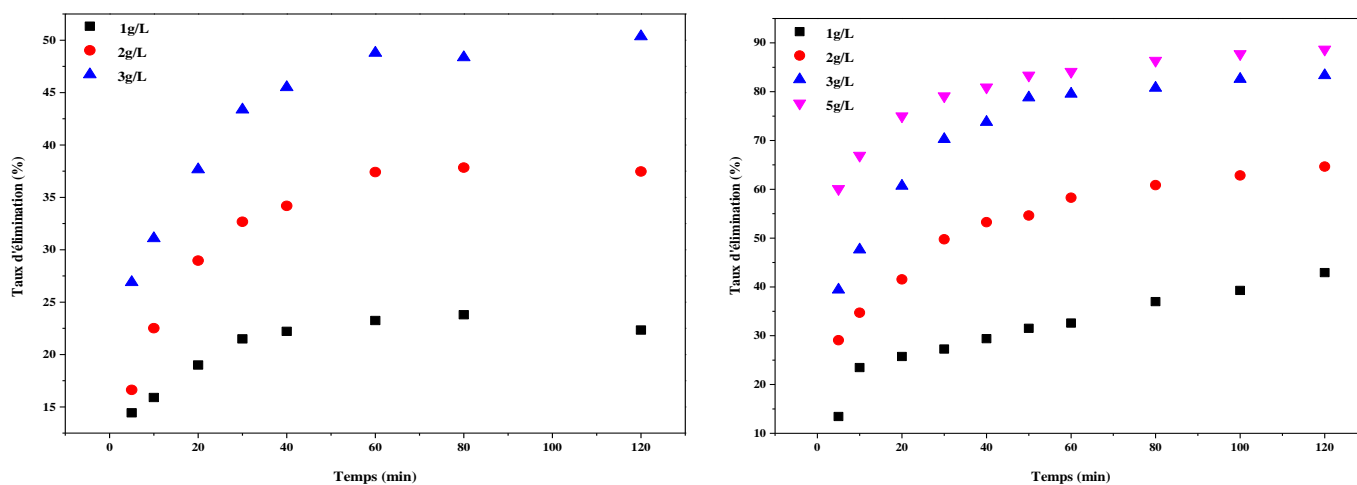


Figure IV.6 : Influence de la masse du catalyseur sur l'élimination du RC A. A gauche : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mL}$, A droite : $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mL}$

IV.4. Etude cinétique

Dans la présente étude, les équations de la cinétique de réaction du premier ordre et du deuxième ordre ont été utilisées pour évaluer la cinétique de dégradation du colorant RC A par le processus de Fenton hétérogène sur l'hydrotalcite Mg-Fe HDL. Les valeurs de la constante cinétique k et du coefficient de régression R^2 du pseudo-premier ordre ($\ln C_0/C = k_1t$) et du deuxième ordre ($1/C - 1/C_0 = k_2t$) sont regroupées dans les tableaux IV.4.

Tableau IV.4: Paramètres cinétiques du premier et deuxième ordre pour l'élimination du colorant RC A par oxydation Fenton hétérogène dans différentes conditions opératoires.

N°	V _{H₂O₂} (ml)	pH	[Mg-Fe] (g/L)	[RCA] (mg/L)	Premier ordre		Second ordre	
					k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L/min.mg)	R ²
01	1	2,5	1	20	0,03	0,8669	0,0206	0,941
02	1	4	1	20	0,0025	0,7774	0,0005	0,7719
03	1	Naturel	1	20	0,0031	0,8723	0,0002	0,9121
04	1	2,5	0,5	20	0,0109	0,8751	0,0016	0,9442
05	1	2,5	2	20	0,0261	0,8349	0,0141	0,8640
06	1,6	2,5	1	20	0,0377	0,8346	0,0199	0,915
07	2	2,5	1	20	0,045	0,9702	0,0216	0,9711
08	1	2,5	1	10	0,0382	0,8108	0,0426	0,8975
09	1	2,5	1	30	0,0149	0,8702	0,0015	0,9066
10	1	2,5	1	50	0,0092	0,8672	0,0004	0,8898

En comparant les coefficients de régression R^2 , nous pouvons constater que la cinétique de dégradation du RC A suit la cinétique du second ordre.

A partir du tableau IV.4, on peut déduire que les constantes cinétiques dépendent des conditions opératoires (pH, concentration du catalyseur, concentration de H₂O₂ et la concentration initiale du polluant). Les conditions opératoires optimales correspondent aux constantes cinétiques les plus élevées.

Nous pouvons constater que k_2 diminue avec l'augmentation du pH. La cinétique la plus rapide est observée pour pH=2,5 dû à une plus grande quantité de fer lessivée dans la solution. En revanche, la valeur de k_2 augmente avec l'augmentation de H₂O₂. Ceci peut être interprété par l'augmentation des radicaux OH[°] générés par la décomposition de H₂O₂.

Comme le montre également le tableau IV.4, la valeur de la constante cinétique k_2 est passée de 0,0016 à 0,0206 L/min.mg lorsque la dose de Mg-Fe HDL a été augmentée

de 0,5 g/L à 1 g/L. Ce qui peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de fer disponible à la surface du catalyseur, ce qui pourrait accélérer la décomposition de H_2O_2 , donc la génération de radicaux OH° , alors qu'à une concentration supérieure à 1g/L, une diminution de la constante de vitesse a été observée (0,0141 L/min.mg).

Nous remarquons aussi que les valeurs des constantes k_2 diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, avec des valeurs correspondantes de 0,0426, 0,0216, 0,0015 et 0,0004 L/min.mg à 10, 20, 30 et 50 mg/L, respectivement, ce qui pourrait être justifié par la quantité limitée de catalyseur et de H_2O_2 pour une concentration plus élevée en colorant.

Partie B : Elimination du colorant Bleu de Méthylène par Photocatalyse Hétérogène

Dans cette partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique d'un colorant modèle, le Bleu de Méthylène par les matériaux Zn-Al HDL à différentes concentrations en sels métallique.

La photocatalyse se repose principalement sur la formation des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$, capables de minéraliser de manière partielle ou totale la plupart des composés organiques.

Nous avons étudié en premier lieu, l'influence de quelques paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en colorant, la masse du photocatalyseur et le pH de la solution. Ensuite, nous avons discuté les résultats concernant la cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant.

IV.5. Polluant

Le bleu de méthylène a été choisi comme colorant modèle pour évaluer les performances photocatalytique des matériaux. Le chlorure de méthylthioninium (ou 3,7-bis- (diméthylamino) phenazathionium) connu sous l'appellation bleu de méthylène est un colorant cationique, basique, synthétique et azinique dont la formule est représentée dans la Figure 7. Il est très utilisé comme colorant modèle. Sa masse molaire est de $319,852\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, dont 60,08% C ; 5,67% H ; 11,08% Cl ; 13,14% N ; 10,03% S. Sa structure moléculaire est représentée dans la figure ci-dessous [10]:

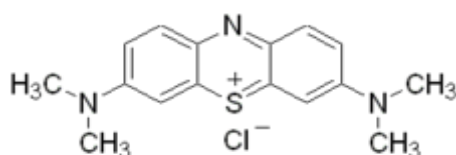


Figure IV.7 : Structure moléculaire du bleu de méthylène.

IV.6. Protocole expérimental de la dégradation photocatalytique du colorant BM

Les expériences de photodégradation ont été effectuées dans un réacteur à double enveloppes, à travers laquelle circule une eau provenant d'un bain thermostat, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante (Figure V.8). Le réacteur est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader

La source d'irradiation lumineuse est une lampe tungstène émettant à 200 Watts. La lampe se trouve au-dessus du réacteur, la distance entre la surface libre de la solution BM et la lampe est de 10 cm.

200 ml d'une solution de MB de concentration donnée est ajoutée avec une masse donnée de photocatalyseur dans le bêcher à double enveloppe à l'abri de la lumière et sous agitation pendant une heure en absence d'irradiation afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface de photocatalyseur de s'établir. Après une heure d'agitation, la lampe est allumée. Des échantillons de 5

ml sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (1h). L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant.

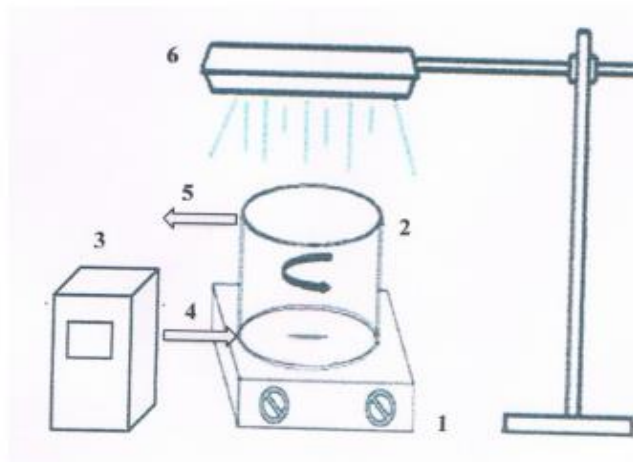


Figure IV.8 : Montage expérimental de la dégradation photocatalytique du BM

IV.7. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène

IV.7.1. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique

Le pH est l'un des principaux facteurs influençant l'efficacité de la dégradation photocatalytique hétérogène des polluants. L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du BM a été étudié sur une gamme de pH variant de 3 à 10. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour les milieux basiques et HCl pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en colorant de 5 mg.L^{-1} , en présence de 1 g.L^{-1} de matériau photocatalyseur ayant une concentration de $2,2 \text{ M}$ en sels métalliques. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.9.

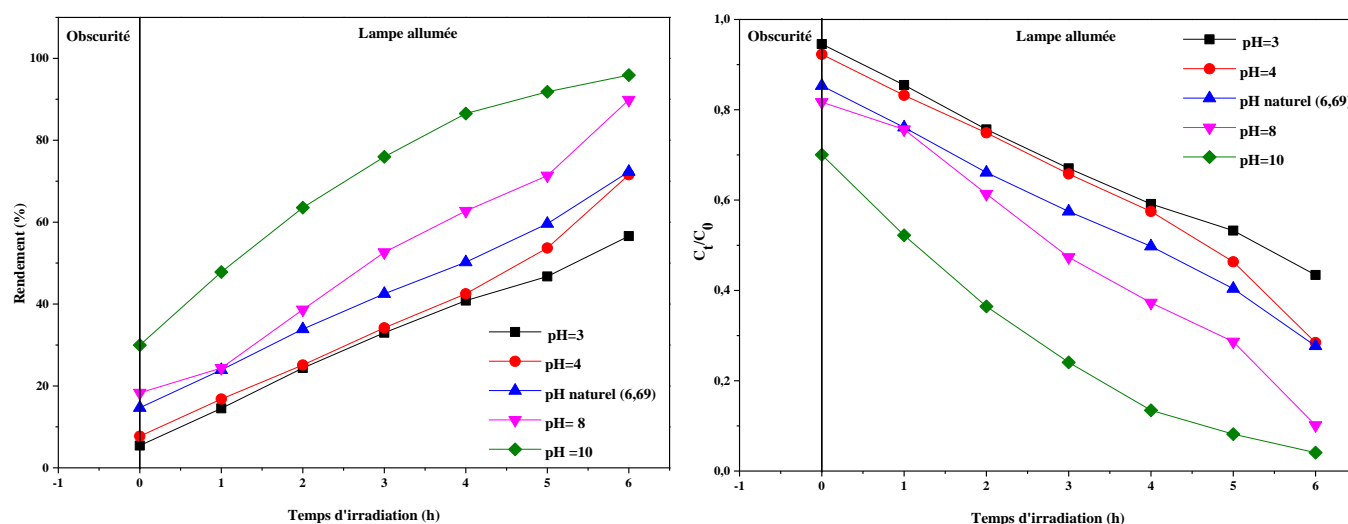


Figure IV.9 : Influence du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant BM. ($C_s = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

Les résultats montrent que la dégradation photocatalytique du colorant Bleu de Méthylène est fortement influencée par le pH de la solution. En effet, la dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation de pH. Elle atteint son maximum à pH = 10. A pH acide, une faible dégradation a été observée. Ceci peut être attribué à différents phénomènes : i) répulsion électrostatique entre les molécules du colorants et la surface du catalyseur, ii) dissolution du photocatalyseur et iii) photodécomposition et dissolution du matériau selon les réactions suivantes :

La photodégradation du colorant est favorisée à pH 10. Ceci peut être expliqué par : d'une part, pas de photodécomposition de matériau et formation efficace des radicaux hydroxyles. D'une autre part, en solution alcaline, il y a repulsion entre les charges négatives de la surface du catalyseur et les anions hydroxydes qui conduisent à la formation des radicaux hydroxyles [12].

Après avoir optimisé le paramètre du pH, la suite des expériences sont réalisées à pH10.

IV.7.2. Effet de la concentration initiale en BM sur la dégradation photocatalytique

L'étude de la variation de l'efficacité de la photocatalyse du BM en fonction de la concentration initiale en BM a été réalisée en variant les concentrations initiales de 5 mg.L⁻¹ à 15 mg.L⁻¹, et en fixant les autres paramètres opératoires.

La variation de l'efficacité de la photodegradation en fonction du temps d'irradiation est illustrée dans la figure IV.10.

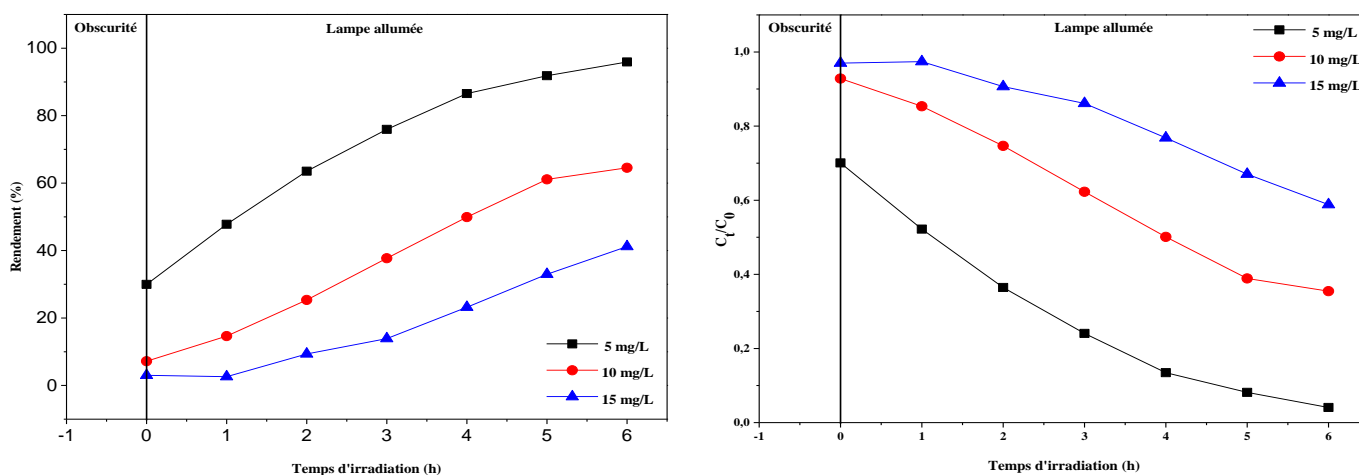


Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du colorant BM.

$$(C_s = 0,5 \text{ g.L}^{-1}, \text{pH} = 10 \text{ et } W = 500 \text{ tr.mn}^{-1})$$

La figure montre la variation de la concentration résiduelle en BM en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale en BM. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du BM dépend inversement de la concentration initiale. En effet plus la concentration initiale en BM est importante, plus l'efficacité de la photodegradation diminue. Pour les fortes concentrations en BM, la

génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du BM, et comme il a été déjà mentionné, l'efficacité de la photocatalyse est liée directement aux nombres de radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. À une forte concentration en BM, une quantité importante de rayons lumineux peut être absorbée par les molécules du BM plutôt que par les particules de photocatalyseur ce qui réduit l'efficacité de la dégradation photocatalytique car les concentrations des espèces $\bullet\text{OH}$ diminuent [13-16].

IV.7.3. Influence de la dose du photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique

Pour évaluer l'effet de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du BM, nous avons fait varier la concentration en photocatalyseur de 0,25 à 1 g. L⁻¹, et en fixant les autres paramètres opératoires.

La variation de l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose en photocatalyseur est illustrée dans figure IV.11.

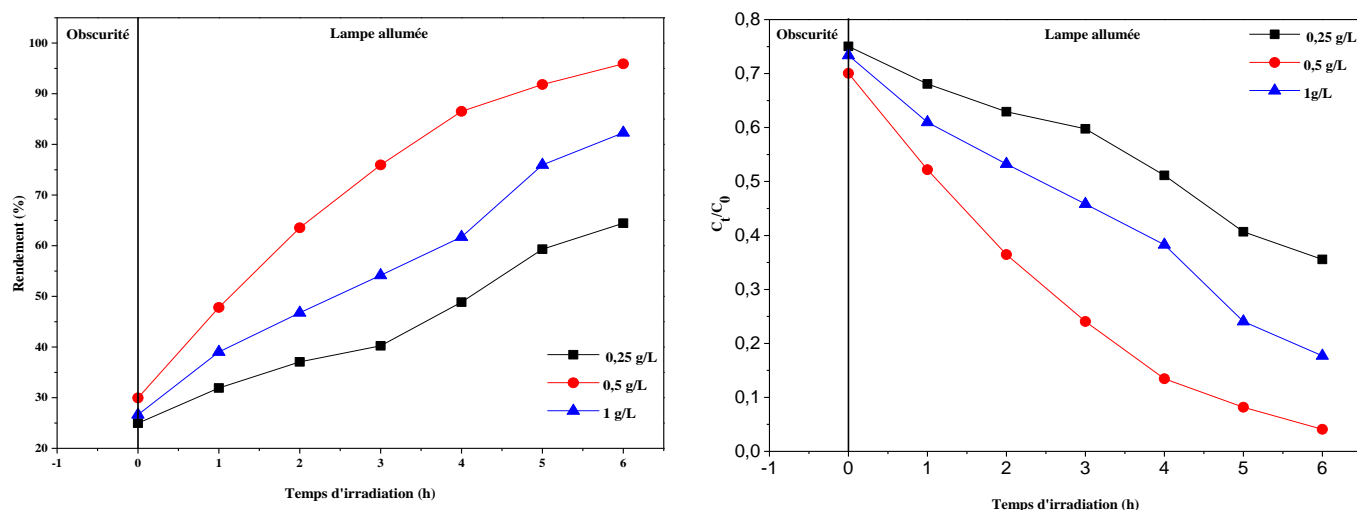


Figure IV.11 : Influence de la dose du photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique du colorant BM.

$$(C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}, \text{pH} = 10 \text{ et } W = 500 \text{ tr.mn}^{-1})$$

La figure IV.11 montre la variation de la concentration résiduelle en BM en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose de photocatalyseur. L'efficacité de la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur. L'augmentation de la concentration du photocatalyseur de 0,25 g. L⁻¹ à 1 g.L⁻¹ conduit à une augmentation du nombre de sites actifs ce qui conduit à l'amélioration de l'efficacité de la dégradation photocatalytique [17,18].

IV.7.4. Effet des conditions de synthèse sur la dégradation photocatalytique

La figure suivante montre une comparaison des performances des trois catalyseurs avec différentes concentrations molaires en sels métalliques (1,1 ; 2,2 et 3,3 M). Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires optimisées avec le catalyseur Zn-Al/2,2M.

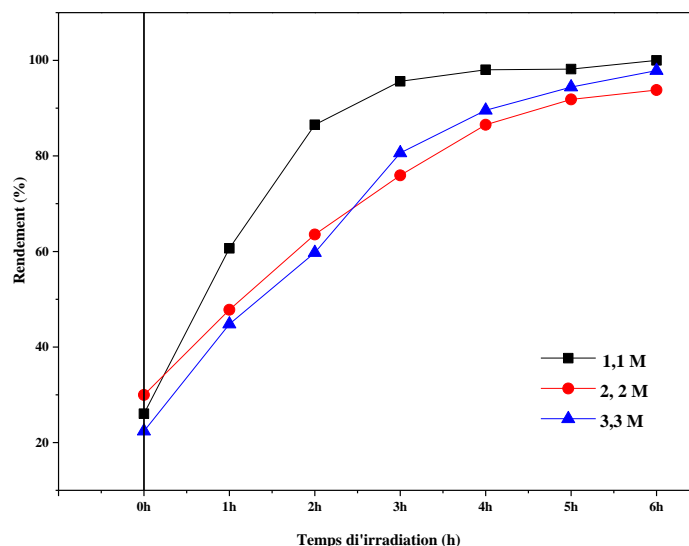


Figure IV.12 : Influence de la concentration en sels métalliques sur la dégradation photocatalytique du colorant BM. ($C_s = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$ et $W = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$)

Le taux de dégradation du BM était sensiblement égal aux concentrations en sels métallique 2,2 et 3,3M. Une augmentation est observée pour le catalyseur dont la concentration en sels métallique est de 1,1M. Ceci peut être expliqué par une différence dans la structure comme le témoigne les résultats de la diffraction des rayons X (voir chapitre II).

IV.8. Cinétique de la dégradation photocatalytique du BM

La cinétique de Langmuir-Hinshelwood est communément utilisée pour rationaliser le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un matériau, dans le processus photocatalytique. La cinétique de la dégradation photocatalytique du BM sur le photocatalyseur a été déterminée pour différentes concentrations initiales (5, 10 et 15 mg.L^{-1}), en fixant les autres paramètres opératoires (dose photocatalyseur = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

La figure IV.13 illustre le tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du BM à différentes concentrations initiales en BM.

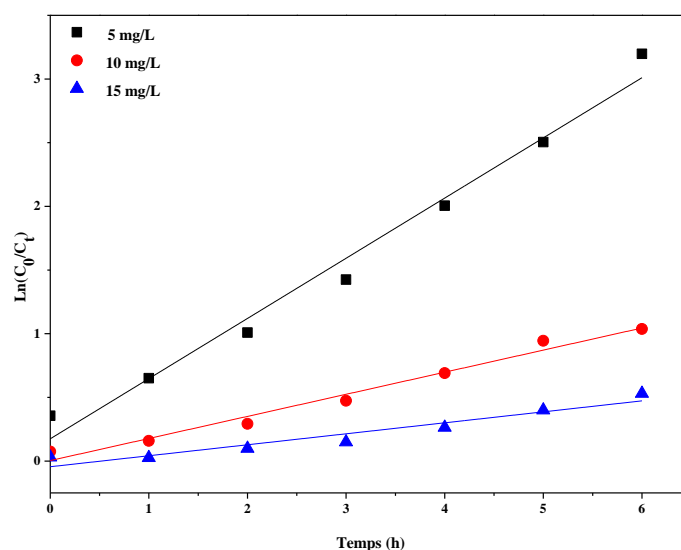


Figure IV.13 : Tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du BM à différentes concentrations initiales en BM.

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood, k_{app} , coefficients de corrélation (R^2) ainsi que le temps de demi-vie $t_{1/2}$ sont données dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Concentration initiale (mg/L)	K_{app}	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (h)	R^2
5	0,47253	1,46688502	0,97866
10	0,17349	3,99531489	0,97659
15	0,08621	8,04021785	0,91516

La cinétique de dégradation photocatalytique du BM sur le photocatalyseur montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,97$. Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse de la dégradation (k_{app}) diminue à mesure que la concentration en BM augmente. Ce fait s'explique par la très forte occupation des sites réactifs du catalyseur aux concentrations très élevées en BM et l'opacité de la solution de BM aux rayonnements utilisés et donc par une faible activation du matériau photocatalyseur (c'est-à-dire une faible production des radicaux $\text{OH}\cdot$), à des concentrations initiales de BM élevées, les rayonnements peuvent être adsorbés par les molécules BM plutôt que par les particules semi-conductrices. Ces observations sont en accord avec d'autres travaux [19, 20].

Conclusion

Dans ce chapitre, l'hydrotalcite Mg-Fe synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH variable a été utilisée comme catalyseur pour l'élimination du Rouge Cochenille A.

Une comparaison des performances d'élimination du RC A par adsorption (absence de H₂O₂) et par procédé Fenton (en présence de H₂O₂) du catalyseur Mg-Fe a été menée. L'élimination du RC A avec ce catalyseur était majoritairement par Fenton hétérogène.

L'influence de certains paramètres opératoires tels que le pH initial de la solution, le dosage du catalyseur, la concentration de H₂O₂ et la concentration initiale de RC A a également été étudiée, notamment afin de déterminer les conditions optimales de l'élimination du RC A par Fenton hétérogène en utilisant l'hydrotalcite Mg-Fe. Sur la base des résultats obtenus sur les performances catalytiques, les hydrotalcites à base de fer facilement synthétisables méritent d'être prises en compte dans la conception de solutions durables de traitement des eaux usées.

La performance du procédé photocatalytique du colorant Bleu de Méthylène a été étudiée et optimisée par la variation des paramètres expérimentaux, à savoir le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la masse du photocatalyseur et la concentration en sels métalliques.

Plusieurs résultats ont été mis en évidence :

- L'efficacité de la dégradation photocatalytique du BM en présence du Zn-Al /1,1 M est supérieure à celle de Zn-Al/2,2 M et Zn-Al/3,3M, en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier.
- L'efficacité de la dégradation photocatalytique du colorant augmente graduellement avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur jusqu'à la dose de 1 g.L⁻¹.
- L'efficacité de la dégradation photocatalytique du BM diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant
- Les cinétiques de dégradation suivent le modèle de Langmuir Hinshelwood.

Références bibliographiques

- [1] : A. Katafias, M. Lipińska, K. Strutyński, Alkaline hydrogen peroxide as a degradation agent of methylene blue—kinetic and mechanistic studies. *React. Kinet. Mech. Catal*, *101*(2) (2010) 251-266.
- [2] : D.Tabet, M. Saidi, M. Houari, P. Pichat, H. Khalaf, Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation, *J. Environ. Manage*, *80*(4) (2006) 342-346.
- [3] : C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Míche-Brendlé, R. Le Dred, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, *Water Res*, *37*(5) (2003) 1154-1160.
- [4] : L. Mammeri, T. Sehili, W. Remache, S. Belaidi, Natural iron oxide as a heterogeneous Photo-Fenton-like catalyst for the degradation of 1-naphthol under artificial and solar light, *Sci. & Techno. A, sci. exac*, (2014) 91-97.
- [5] : A.R. Khataee, S.G. Pakdehi, Removal of sodium azide from aqueous solution by Fenton-like process using natural laterite as a heterogeneous catalyst: Kinetic modeling based on nonlinear regression analysis, *J Taiwan Inst Chem Eng*, *45*(5) (2014) 2664-2672.
- [6] : D. Guettaia, Elimination Du Bisphenol-A Par Des Procédés D'oxydation Avancée, mémoire de Magister, Université Abou Bakr BELKAÏD, 2010.
- [7] : J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Crit. Rev. Environ. Sci*, *42*(3) (2012) 251-325.
- [8] : G. Liu, J. Zhou, J. Wang, X. Zhang, B. Dong, N. Wang, in *Microb. Degrad. Synth. Dyes Wastewaters*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 111–133.
- [9] : J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, 40th Anniv. RCEES 2016, *39*, 97–109.
- [10] : M. Litter, in *Environ. Photochem. Part II*, Springer, 2005, pp. 325–366.
- [11] : G.M.R. Kpinsoton, Elaboration de catalyseurs à base de charbons actifs et de latérites pour la dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène, thèse de doctorat, Université de Burkina Faso, 2019.
- [12] : K. Abderrazek, F.S. Najoua, E. Srasra, Synthesis and characterization of [Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity, *Appl. Clay Sci*, *119* (2016) 229-235.
- [13]: J. Grzechulska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ*, *36*(1) (2002) 45-51.
- [14]: C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, *46*(6) (2002) 905-912.
- [15]: A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Appl. Catal. B*, *54*(1) (2004) 19-24.
- [16]: C.Chen, J. Liu, P.Liu, B. Yu, Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized ZnO catalysts, *Adv. Chem. Engineer. Sci*, *1*(01) (2011) 9.
- [17]: N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, *157*(1) (2003) 111-116.
- [18]: S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Vidyalakshmi, Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, *170*(3) (2005) 225-232.
- [19]: H. Bel Hadjtaief, A. Omri, M. Ben Zina, P. Da Costa, M.E. Galvez, Titanium dioxide supported on different porous materials as photocatalyst for the degradation of methyl green in wastewaters, *Adv. Mater. Sci. Eng*, (2015) 2015.

[20]: G.C. Collazzo, S.L. Jahn, E.L. Foletto, Removal of Direct Black 38 dye by adsorption and photocatalytic degradation on TiO₂ prepared at low temperature, *Lat. Am. Appl. Res.*, 42(1) (2012) 55-60.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était focalisé sur la synthèse, la caractérisation et l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme matériaux mésoporeux pour l'élimination de quelques polluants organiques par différents procédés : adsorption, fenton hétérogène et photocatalyse hétérogène. Nous avons étudié le Rouge Cochenille A et le Bleu de Méthylène, car ces polluants ont des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement, même à des faibles concentrations. Les matériaux mésoporeux de type hydroxydes double lamellaires ont été préparés par la méthode de coprécipitation.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique des matériaux élaborés par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge IRTF.

L'analyse par DRX a montré que certains paramètres peuvent influencer la formation de la phase HDL. En effet, le pH de synthèse, la nature des cations divalents et trivalents et l'effet de l'ajout des réactifs ont un effet significatif sur la formation de la phase HDL. Cependant la méthode de synthèse et la concentration en sels métalliques n'ont pas une influence sur la formation des HDLs. La caractérisation IR montre que les matériaux étudiés présentent des spectres identiques à toutes les phases de type hydrotalcite.

En premier lieu, nous avons étudié l'adsorption en batch du colorant Rouge Cochenille A par les matériaux Zn-Fe et Ni-Fe. Nous avons examiné l'influence de certains paramètres expérimentaux, tels que : le temps de contact, la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant et le pH de la solution sur le processus d'adsorption.

Les essais réalisés en mode batch démontrent le potentiel des matériaux synthétisés sur l'élimination de ce polluant. Le pH optimal pour la rétention du colorant est compris entre 2 et 9. Pour des pH supérieurs à 9, une diminution dans la capacité d'élimination du colorant est observée. Cependant, l'adsorption du colorant par l'hydrotalcite Ni-Fe ne dépend pas du pH de la solution dans l'intervalle compris entre 2 et 10. Quant à l'effet de la masse de l'adsorbant, nous avons constaté qu'une concentration d'adsorbant de 1.6g.L^{-1} est suffisante pour une bonne élimination de ce polluant.

La cinétique d'adsorption du polluant suit le modèle du pseudo second ordre (R^2 proche de 1), avec des capacités d'adsorption proches des valeurs expérimentales. Donc, la chimisorption est l'étape limitante dans le processus d'adsorption. L'équilibre d'adsorption de ce polluant est décrit par le modèle de Temkin pour la plupart des matériaux synthétisés excepté pour le matériau Zn-Fe synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant ou l'équilibre est décrit par le modèle de Freundlich et par le modèle de Langmuir pour les matériaux Zn-Fe synthétisés par coprécipitation à pH variable compris entre 10-11 et ce quel que soit la concentration en sels métalliques. L'approche thermodynamique de l'adsorption du colorant par les matériaux s'est basée sur la détermination des paramètres thermodynamiques, tels que : ΔS° , ΔH° et ΔG° . Les résultats obtenus indiquent la faisabilité

thermodynamique et la nature spontanée et endothermique du processus. L'étude a montré que les conditions de synthèse des différents matériaux influent sur la capacité d'adsorption. En comparant les résultats d'adsorption du Rouge Cochenille A sur les différents matériaux élaborés, la quantité de colorant fixée se fait dans l'ordre suivant : Ni-Fe > Zn-Fe pH Cst > Zn-Fe CD > Zn-Fe pHVar2/pH7-9/1,1-2,2-3,3M > Zn-Fe pHVar 1 > Zn-Fe pHVar2/pH10-11/1,1-2,2-3,3M. Quant à l'étude de l'élimination du colorant Rouge Cochenille A sur les matériaux synthétisés en mode dynamique, elle a montré que les paramètres hauteur du lit, débit d'alimentation et nature de l'adsorbant influent sur la performance de la rétention en colonne.

Par la suite, l'hydrotalcite Mg-Fe a été testée dans l'élimination du colorant RC A par procédé Fenton.

Une comparaison des performances d'élimination du RC A par adsorption (absence de H₂O₂) et par procédé Fenton (en présence de H₂O₂) du catalyseur Mg-Fe a été menée. L'élimination du RC A avec ce catalyseur était majoritairement par Fenton hétérogène.

L'influence de certains paramètres opératoires tels que le pH initial de la solution, le dosage du catalyseur, la concentration de H₂O₂ et la concentration initiale de RC A a également été étudiée, notamment afin de déterminer les conditions optimales de l'élimination du RC A par Fenton hétérogène en utilisant l'hydrotalcite Mg-Fe.

La dernière partie a été consacrée à la photocatalyse hétérogène sous irradiation visible du colorant Bleu de Méthylène. Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation photocatalytique est influencé par la concentration initiale du Bleu de Méthylène, le pH du milieu et la quantité de photocatalyseur.

La modélisation du processus photocatalytique de dégradation du BM a été examinée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations initiales en BM (5,10 et 15 mg.L⁻¹). L'approche cinétique a démontré que ce modèle est bien adapté à la description de nos résultats expérimentaux.

A la lumière de ces résultats, l'adsorption, le procédé fenton hétérogène et la photocatalyse hétérogène de colorants sur les matériaux synthétisés, ont démontré une efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants.

En perspective, et afin d'améliorer les performances de ces procédés, nous proposons :

- Régénération des adsorbants et optimisation du cycle de vie des matériaux.
- Investigation de la faisabilité du traitement en mode continu.
- Réalisation des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux usées ou des rejets industriels.
- Détermination de la toxicité de photoproduits isolés ou bien le suivi de la toxicité du mélange réactionnel en fonction du temps et réalisation d'une évaluation technico-économique de ce procédé.

Annexe

Annexe

Courbes d'étalonnage des colorants étudiés

Courbes d'étalonnage des colorants étudiés (Rouge Cochenille A et Bleu de Méthylène)

On dissout 1g de colorant dans un litre d'eau distillée pour avoir une solution de 1g L^{-1} , à partir de cette solution mère, on prépare par la suite des solutions filles à différentes concentrations. Les analyses de ces solutions sont effectuées par spectrophotométrie UV-visible à leur longueur d'onde maximale appropriée, λ_{max} , RC A = 507 nm, λ_{max} , BM = 665 nm.

Les résultats sont résumés dans les Tableaux ci-dessous

Colorant Rouge Cochenille A

Ci (mg/L)	5	10	20	30	35	40	50
Abs	0,168	0,321	0,646	0,964	1,145	1,307	1,650

Colorant Bleu de Méthylène

Ci (mg/L)	2	4	6	8	10
Abs	0,388	0,784	1,180	1,460	1,790

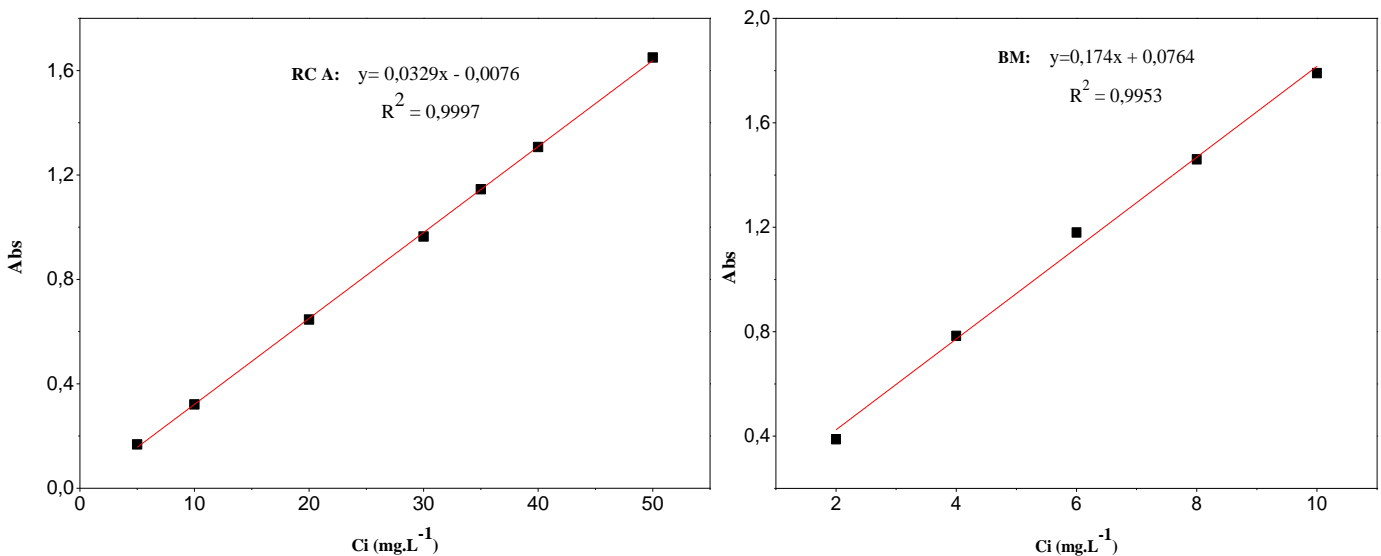


Figure 1 : Courbes d'étalonnage des colorants

Résumé

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence des conditions de synthèse sur la formation des hydroxydes doubles lamellaires et leurs performances pour l'élimination de deux colorants (Rouge Cochenille A et Bleu de Méthylène) des solutions aqueuses par différents procédés. Les matériaux sont préparés par la méthode de coprécipitation et caractérisés par DRX et IRTF. Le premier procédé étudié est l'adsorption du RC A en utilisant les matériaux Ni-Fe et Zn-Fe comme catalyseurs. L'étude a montré que les conditions de synthèse (méthode de coprécipitation, pH de synthèse, l'ajout des réactifs, concentration en sels métalliques et nature du cation divalent) influent sur la capacité d'adsorption. En comparant les résultats d'adsorption sur les différents matériaux élaborés, la quantité de colorant fixée se fait dans l'ordre suivant : Ni-Fe > Zn-Fe pH Cst > Zn-Fe CD > Zn-Fe pHVar2 (pH7-9/1,1-2,2-3,3M) > Zn-Fe pHVar1 > Zn-Fe pHVar2 (pH10-11/1,1-2,2-3,3M). L'étude de l'adsorption du RC A en mode dynamique dépend des paramètres hauteur du lit, débit d'alimentation et nature de l'adsorbant. L'activité catalytique de l'hydrotalcite Mg-Fe a été analysée via l'oxydation Fenton hétérogène du colorant RC A. L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence la dépendance de l'activité catalytique des paramètres opératoires à savoir : le pH, la concentration en H₂O₂, la dose de Mg-Fe HDL et la concentration initiale en colorant. Des catalyseurs à base de Zn-Al avec différentes concentrations en sels métalliques ont été testés dans la dégradation du colorant Bleu de Méthylène par le procédé photocatalyse hétérogène sous irradiation visible. Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation photocatalytique est influencé par la concentration initiale du BM, le pH du milieu et la quantité de photocatalyseur. La capacité de dégradation du BM suit l'ordre suivant : Zn-Al 1,1M > Zn-Al 2,2M > Zn-Al 3,3M.

Mots clés : Hydroxyde double lamellaire, adsorption, fenton hétérogène, photocatalyse hétérogène, colorant, dégradation.

Abstract

In this study, we examined the influence of the synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides and their performances for the removal of two dyes (Cochineal Red A and Methylene Blue) from aqueous solutions by different processes. The materials are prepared by co-precipitation method and characterized by XRD and FTIR. The first process studied is the adsorption of RC A using Ni-Fe and Zn-Fe materials as catalysts. The study showed that the synthesis conditions (co-precipitation method, synthesis pH, addition of reagents, concentration of metal salts and nature of the divalent cation) influence the adsorption capacity. Comparing the adsorption results on the different materials developed, the amount of dye fixed is in the following order: Ni-FeZn-Fe pH Cst Zn-Fe CDZn-Fe pHVar2 (pH7-9/1,1-2,2-3,3M)Zn-Fe pHVar1 Zn-Fe pHVar2(pH10-11/1,1-2,2-3,3M). The study of RC A adsorption in dynamic mode depends on the parameters bed height, feed rate and nature of the adsorbent. The catalytic activity of Mg-Fe hydrotalcite was analyzed via heterogeneous Fenton oxidation of RC A dye. The parametric study allowed to highlight the dependence of the catalytic activity on the operating parameters: pH, H₂O₂ concentration, Mg-Fe HDL dose and the initial dye concentration. Zn-Al catalysts with different metal salt concentrations were tested in the degradation of Methylene Blue dye by the heterogeneous photocatalysis process under visible irradiation. The obtained results show that the photocatalytic degradation rate is influenced by the initial BM concentration, the pH of the medium and the amount of photocatalyst. The degradation capacity of BM follows the following order: Zn-Al 1,1M>Zn-Al 2,2M>Zn-Al3,3M.

Keywords: layered double hydroxide, adsorption, heterogeneous fenton, heterogeneous photocatalysis, dye, degradation.

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بدراسة تأثير ظروف التركيب على تكوين الهيدروكسيدات الرقائقية المزدوجة وأدائها لإزالة صبغتين (Blue Methylene و Cochineal Red A) من المحاليل المائية من خلال عمليات مختلفة. يتم تحضير المواد بطريقة الترسيب المشترك وتتميز بـ XRD و IRTF. أول عملية تمت دراستها هي امتزاز RC A باستخدام المواد Ni-Fe و Zn-Fe كمحفزات. ظهرت الدراسة أن ظروف التركيب (طريقة الترسيب المشترك، ودرجة الحموضة في التركيب، وإضافة الكواشف، وتركيز الأملاح المعدنية وطبيعة الكاتيون ثنائي التكافؤ) تؤثر على قدرة الامتصاص. بمقارنة نتائج الامتزاز على المواد المختلفة المنتجة، تكون كمية الصبغة الثابتة بالترتيب التالي: Ni-Fe > Zn-Fe pH Cst > Zn-Fe CD > Zn-Fe pHVar2 (pH7-9/1,1-2,2-3,3M) > Zn-Fe pHVar1 > Zn-Fe pHVar2 (pH10-11/1,1-2,2-3,3M)

تعتمد دراسة امتزاز RC A في الوضع الديناميكي على ارتفاع السرير ومعدل التغذية وطبيعة معاملات الممتزات. تم تحليل النشاط التحفيزي لـ Mg-Fe hydrotalcite عبر أكسدة Fenton غير المتجانسة للصبغة RC A أتاحَت الدراسة البارامترية إبراز اعتماد النشاط الحفزي على معاملات التشغيل، وهي: الأس الهيدروجيني، وتركيز H_2O_2 ، وجرعة Mg-Fe HDL والتركيز الأولي للصبغة. تم اختبار محفزات Zn-Al بتركيزات ملح معدنية مختلفة في تحلل صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة تحت إشعاع مرئي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل التحلل الضوئي يتأثر بالتركيز الأولي لـ BM، ودرجة الحموضة للوسط وكمية المحفز الضوئي. تتبع قدرة التحلل لـ BM بالترتيب التالي: Zn-Al 1.1M > Zn-Al 2.2M > Zn-Al 3.3M

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيد رقائقي مزدوج، امتزاز، فنتون غير متجانس، تحفيز ضوئي غير متجانس، صبغ، تحلل.