

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par : *M^{me} BOUTERAA SALIMA*

Intitulé

*Applications des matériaux lamellaires et dérivés dans la dépollution
des eaux*

Faculté : *Chimie*
Département : *Génie des Matériaux*
Spécialité : *Chimie*
Option : *Génie des Procédés*

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>BELKHADEM Fatiha</i>	<i>Professeur</i>	<i>Présidente</i>	<i>USTO MB, Oran</i>
<i>BETTAHAR Nourredine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadrant</i>	<i>USTO MB, Oran</i>
<i>BAHMANI Abdellah</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO MB, Oran</i>
<i>BOURAADA Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ, Mostaganem</i>
<i>BENTOUAMI Abdelhadi</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ, Mostaganem</i>
<i>IDDOU Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ, Adrar</i>
<i>BOUKRAA DJELLAL SAIAH Fatiha</i>	<i>MCB</i>	<i>Membre invité</i>	<i>USTO MB, Oran</i>

Résumé

Dans la présente étude, nous avons synthétisé trois matériaux lamellaires de type hydroxydes doubles lamellaires « acronyme HDL » à base du zinc ($Zn-M^{+3}-CO_3$) avec ($M^{+3}= Fe, Cr$ ou Al) par la méthode de coprécipitation à pH constant. Ces matériaux ont fait, ensuite, l'objet d'une caractérisation physico-chimique et structurale par différentes méthodes d'analyses. Dans un premier temps, Ils ont été utilisés à l'élimination du carmin indigo (CI) en solutions aqueuse par adsorption en système monocomposé simple. La phase d'HDL à base du zinc et de fer qui a donné du meilleur rendement a été, ensuite, utilisé dans l'adsorption en mélange binaires de deux colorants, le carmin indigo et le rouge Congo (CI et RC). Les mesures expérimentales ont montré que l'adsorption du RC est plus importante. La quantité maximale adsorbé en mélange est inférieure à celle de l'élément seul. Les tracés des isothermes d'adsorption ont montré que les présentations les plus proches de l'isotherme expérimentale sont ceux établit par les modèles de Langmuir généralisé – modifié et le modèle de Langmuir étendu.

Par la suite, une partie du fer a été substituée par le Lanthane ($ZnFe_{(1-x)}La_x-HDL$). Des taux de substitution allant de ($x = 0$ à 5%) ont été préparées par la même méthode suivi par un traitement thermique à 600°C. L'analyse par UV-Vis DRS a démontré une diminution de la bande interdite d'HDL substitué au Lanthane. $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ a été utilisé comme photocatalyseur afin d'améliorer la dégradation du CI sous la lumière visible en présence de H_2O_2 . En comparaison, la cinétique de la photo-décoloration est plus rapide avec $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ qu'avec $ZnFe-600$. En effet, une décoloration complète a été obtenue après 110 min et 240 min en présence de $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ et $ZnFe-600$ respectivement, l'activité photocatalytique élevée de l'échantillon a été attribuée à l'ajout de $La(III)$. En outre, l'étude du mécanisme possible de dégradation photocatalytique du CI par $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ ont montré que les espèces OH^{\cdot} et h^+ joues un rôle important. Le matériau a montré une stabilité élevée après deux cycles de régénération avec une bonne efficacité.

Mots-clés : HDL, coprécipitation, adsorption, $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$, photo-catalyseur, lumière visible, le colorant carmin d'indigo

Abstract

In the present study, $Zn-M^{+3}-CO_3$ Layered Double Hydroxides (LDH) with ($M^{+3} = Fe, Cr, \text{ or } Al$) were synthesized by the co-precipitation method from the aqueous solution at a constant solution pH. The as-synthesized samples were characterized by different methods of analysis. Initially, they were used for the elimination of indigo carmine (IC) in aqueous solutions by adsorption in a simple monocomponent system. The zinc and iron LDH phase which gave the best adsorption yield was then used in competitive adsorption of two dyes indigo carmine and Congo red (IC and CR). In binary mixture (IC and CR), experimental measurements showed that the adsorption of CR is more important. The maximum amount adsorbed mixture is lower than that of a single element. Plots of adsorption isotherms showed that the presentations are closest to the experimental isotherm are those established by the generalized Langmuir model - changes and extended Langmuir model.

Subsequently, ($ZnFe_{(1-x)}La_x-LDH$) with variable Lanthanum cation contents ($x = 0$ to 5%) were prepared by the same method followed by heat treatment at 600 °C. UV-Vis DRS analysis demonstrated a decrease in the band gap of Lanthanum-substituted LDH compared to $ZnFe-LDH$. $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ was used as a photocatalyst to improve the degradation of IC under visible light in the presence of H_2O_2 . In comparison, the kinetics of photo-discoloration is faster with $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ than with $ZnFe-600$. Indeed, a complete discoloration was obtained after 110 min and 240 min in the presence of $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ and $ZnFe-600$ respectively, the high photocatalytic activity of the sample was attributed to the addition of $La(III)$. In addition, the study of the possible mechanism of photocatalytic degradation of IC by $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ showed that the HO^{\cdot} and h^+ species plays a major role. The material showed high stability after two regeneration cycles with good efficiency.

Keywords: LDH, co-precipitation, adsorption, $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$, photocatalyst, visible light, indigo carmine dye.

المخلص

في هذه الدراسة ، تم تصنيع هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات بالزنك مع الحديد، الكروم أو الألمنيوم بطريقة الترسيب المشترك من المحلول المائي عند درجة حموضة ثابتة. تم تحديد العينات المركبة بواسطة طرق مختلفة من التحليل الفيزيوكيميائية. في البداية ، تم استخدامها للتخلص من اللون القرمزي النيلي في المحاليل المائية عن طريق الادمصاص في نظام بسيط أحادي المكون. تم استخدام هيدروكسيد ثنائي الورقي المصنع من الزنك والحديد الذي أعطى أفضل نتيجة في الادمصاص الاحادي في الادمصاص التنافسي لصبغتين قرمزي نيلي وكونغو أحمر في الخليط الثنائي ، أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص كونغو أحمر أكثر أهمية. الحد الأقصى لادمصاص في المزيج أقل مما يكون عليه في محلول احادي الملون. ان دراسة المنحنيات الممثل لمعايير الادمصاص أظهرت أن العروض الأقرب للمعيار التجريبي هي التي تمثل بمديل لنقير المعمم و مديل لنقير الممدت وبعد ذلك ، تم تحضير هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات الثلاثية المتكونة من الزنك و الحديد عن طريق التعويض باللانثان بمحتويات متغيرة من كاتيونات اللانثانيد (من 0 الى 5 بالمئة) بنفس الطريقة متبوعة بالمعالجة الحرارية عند 600 درجة مئوية. أظهر تحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية للمادة الصلبة انخفاض في النطاق فجوة الهيدروكسد الثنائي الورقي المستبدلة باللانثان مقارنة بالغير مستبدلة. تم استخدام الهيدروكسيد الثنائي الورقي المعوض ب 3 بالمئة من اللانثان والمعالج حراريا كوسيط ضوئي لتعزيز خسف الملون القرمزي النيلي تحت الضوء المرئي في وجود الماء الاكسجيني بالمقارنة مع هيدروكسيد ثنائي الورقي المكون من الحديد و الزنك والمعالج حراريا في 600 درجة مئوية. النتائج المتحصل عليها أثبتت زوال اللون كليا في وجود الهيدروكسيد الثنائي الورقي المعوض ب 3 بالمئة من اللانثان بعد 110 دقيقة فقط بالمقارنة مع هيدروكسيد ثنائي الورقي المكون من الحديد و الزنك والمعالج حراريا 75 بالمئة في نفس الشروط، ويعزى النشاط التحفيزي العالي للعينة إلى إضافة اللانثان. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت دراسة الآلية المحتملة ان العنصر المسؤول عن التبيض الضوئي للملون و ذلك باستعمال متبطات مختلفة هو h^+ و HO^{\cdot} . أثبتت الدراسة أيضا أنه يمكن إعادة استعمال المادة المصنعة لثلاث دورات متتالية بنفس المردود.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيد ثنائي الورقي ، الترسيب المشترك، الادمصاص، $ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600$ ، محفز ضوئي، الضوء المرئي، الملون القرمزي النيلي

اللهم اجعل خالص هذا العمل في ميزان حسنات أبي و أمي

À mon cher mari « Daghboudj Salah » qui m'a soutenu tout au long de ce travail ;

À mes deux fils IYAD & ANES ;

À mes sœurs : Faïza, Nouria, Rabia, Samah, Hidayat, Wahiba et Israa ;

À ma famille et belle famille ;

Tous ceux qui me sont chers ;

Je prie Allah le tout puissant de les bénir

Et de les garder de tout mal.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله الذي وفقني بمنه وكرمه لإعداد هذه الاطروحة راجية منه عز وجل ان يقبلها مني عملا خالصا لوجه الكريم وبارك لي فيه . كما أسأله سبحانه وتعالى أن يتجاوز عني ما خفي فيه من زلات وأخطاء، تطهيرا لنفسي من كل عجب ورياء وسمعة وأن يرفع به درجاتي ويمحو به سيئاتي . اللهم ألهمني أن أستخلص ما فيه من كل خير ونفع، وجنبي أن أخوض فيما لا ينفع، آمين وصلي اللهم وسلم وبارك على أشرف المرسلين سيدنا محمد و على آله وصحبه أجمعين .

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم

« من لا يشكر الناس لا يشكر الله »

Ne remercie pas Allah celui qui ne remercie pas les gens

صدق رسول الله صلى الله عليه وسلم

REMERCIEMENTS

Je tiens à souligner que ce travail n'aurait pas été achevé sans la bénédiction de mes parents, je les remercie de tout mon cœur pour leurs soutiens et leurs sincères prières.

Je remercie mon très cher époux 'DAGHBOUDJ Salah', pour sa patience et sa présence permanent à mes côtés au cours de ce parcours qui était souvent pénible, d'assumer le plus grand part de responsabilité dans l'éducation et les soins des enfants.

J'ai une pensée aussi particulière à mes sœurs pour leurs soutiens moraux et leurs encouragements, à tous les membres de ma famille, merci.

Avant de présenter les travaux de recherches effectués, je tiens à exprimer ma gratitude auprès de tous ceux grâce à qui cette thèse a abouti.

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de chimie des matériaux inorganique et applications (LCMIA), Université des sciences et de la technologie USTO-MB d'ORAN, dirigé successivement par Mr **BETTAHAR Nourredine** puis par Mr **BAHMANI Abdellah**. Je tiens à les remercier tous les deux de m'avoir accueilli au laboratoire.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **BETTAHAR Nourredine** Professeur à USTO-MB d'ORAN, Mon directeur de thèse, qui a accepté de m'encadrer tout au long de mon travail. Aussi, je tiens à lui exprimer, ici, toute ma gratitude pour l'aide et la compréhension qu'il m'a apportées durant la réalisation de cette thèse. Merci pour la confiance et la liberté que vous m'avez toujours accordées dans la réalisation de cette étude. Merci pour tous ses efforts fournis pour améliorer la rédaction de ce manuscrit.*

*Je voudrais souhaiterais également remercier Madame **Fatiha BOUKRAA DJELLAL SAIAH**, Maitre de conférences à USTO-MB d'ORAN, co-directeur de thèse, pour ses conseils et supports scientifiques.*

*Je remercie aussi le Professeur **BAHMANI Abdellah**, pour avoir répondu à mes questions, ses conseils et supports scientifiques.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers Madame **Fatiha BELKHADEM (MOKHTARI)** Professeur à USTO-MB d'ORAN, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse avec le professionnalisme et la gentillesse qui le caractérisent.*

*J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée ; en particulier Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi** Professeur à l'université de Mostaganem ; Monsieur **BOURAADA Mohamed** Professeur à l'université de Mostaganem ; Monsieur **BAHMANI Abdellah** Professeur à l'USTO-MB d'Oran ; Monsieur **IDDOU Abdelkader**, Professeur à l'université d'Adrar.*

Enfin, Je tiens à remercier mes collègues, de près ou de loin, pour leur précieuse collaboration.

Table des Matières

Résumé	01
Tables des Matières	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction Générale	01
Chapitre I. Rappels bibliographiques	04
I.1 MATERIAUX LAMELLAIRES	04
I.1.1 Généralités.....	04
I.1.2 Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)...définition et historique.....	05
I.1.2.1 Propriétés structurales des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	06
I.1.2.1.1 Composition chimique des feuillets.....	08
I.1.2.1.2 L'espace interlamellaire.....	09
I.1.2.2 Modes de préparation des HDL.....	11
<i>I.1.2.2.1 La coprécipitation à pH constant</i>	11
<i>I.1.2.2.2 La méthode urée</i>	12
<i>I.1.2.2.3 L'échange anionique</i>	12
<i>I.1.2.2.4 La calcination-reconstruction</i>	13
I.1.2.3 Aspects important pour la synthèse.....	13
<i>I.1.2.3.1 Facteurs liés aux cations</i>	13
<i>I.1.2.3.2 Rôle de l'anion dans la stabilisation de la structure lamellaire</i>	14
<i>I.1.2.3.3 Vitesse d'addition</i>	14
<i>I.1.2.3.4 Aspects liés à la cristallisation</i>	15
I.1.2.4 Domaines d'applications	15
I.2 POLLUTION DES EAUX DE SURFACE	17
I.2.1 Type de pollution.....	17
<i>I.2.1.1 Pollution chimique</i>	17
<i>I.2.1.2 Pollution physique</i>	18

Table des Matières

<i>I.2.1.3 Pollution microbiologique</i>	18
I.2.2 Les eaux usées.....	18
I.2.3 Colorants textiles.....	19
I.2.4 Caractéristiques des effluents textiles	20
I.2.5 Les colorants et l'environnement.....	21
I.2.6 Toxicité.....	22
I.2.7 Colorant anioniques choisis pour cette étude.....	23
<i>I.2.7.1 Colorants indigoïdes</i>	23
<i>I.2.7.2 Colorants azoïques</i>	23
I.3 TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES COLORANTS	24
I.3.1 Adsorption-Coadsorption.....	24
I.3.1.1 Adsorption.....	24
I.3.1.2 Co-adsorption (adsorption compétitive).....	25
I.3.1.3 Facteurs influençant l'adsorption	26
I.3.1.4 Présence de co-adsorbats	26
I.3.1.5 Cinétique d'adsorption	26
I.3.1.6 Etude de l'équilibre d'adsorption.....	27
I.3.1.6.1 Classification de Brunauer et al, (1943).....	28
I.3.1.6.2 Classifications de Gilles et al, (1974).....	29
I.3.2 Procédés photochimiques hétérogènes : Photocatalyse hétérogène.....	31
I.3.2.1 Mécanisme de la dégradation photo-catalytique.....	33
I.3.2.2 Reaction avec les substances adsorbées.....	33
I.3.2.3 Recombinaison et piégeage des charge photo-induites.....	34
I.3.2.4 Piégeage des charge photo-induites dans les HDL	34
I.3.2.5 Avantage de la photocatalyse hétérogène sous la lumière visible.....	36
I.3.2.6 paramètre affectant la photocatalyse hétérogène.....	36
<i>I.3.2.6.1 Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, ...)</i>	36
<i>I.3.2.6.2 Influence du pH</i>	37
<i>I.3.2.6.3 Influence de l'intensité d'irradiations</i>	38
<i>I.3.2.6.4 Influence de la quantité de photocatalyseur</i>	38
<i>I.3.2.6.5 Influence de la surface spécifique</i>	39

Table des Matières

<i>I.3.2.6.6 Influence de la concentration initiale du polluant-modèle Langmuir Hinshelwood.....</i>	39
I.4 CONCLUSION.....	40
Références bibliographiques.....	41
Chapitre II : Techniques expérimentales et caractérisation	52
II.1 Présentation des techniques utilisées.....	52
II.1.1 Caractérisation par diffractions des rayons X.....	52
II.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)....	54
II.1.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	54
II.1.4 Analyse thermique TG/DSC.....	56
II.1.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	56
II.1.4.2 L'analyse thermogravimétrique (TG).....	56
II.1.5 Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET)	57
II.1.6 Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis DRS.....	59
II.2 Synthèses des phases : [Zn-M-CO ₃] avec (M=Fe, Cr ou Al).....	60
II.2.1 Préparation des phases [Zn-Cr-CO ₃] et [Zn-Al-CO ₃].....	60
II.2.2 Préparation de la phase [Zn-Fe-CO ₃].....	61
II.2.3 Caractérisations des matériaux synthétisés.....	61
II.2.3.1 Analyse des spectres de diffraction des rayons X.....	61
II.2.3.2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge.....	67
II.2.3.3 Analyse texturale : méthode BET.....	69
II.2.3.4 Analyse thermogravimétriques.....	70
II.3 Préparations des phases [ZnFe _(1-x) La _x -HDL] avec (x= 0, 1, 2, 3, 5 % de La).....	73
II.3.1 Calcination des hydrotalcites préparées.....	73
II.3.2 Caractérisations des matériaux synthétisés.....	74
II.3.2.1 Analyse des diffractogrammes de DRX.....	74
II.3.2.1.1 Effet des conditions de traitement	74
II.3.2.1.2 Effet de taux de substitution x.....	75
II.3.2.1.3 Effet de calcination.....	76

Table des Matières

II.3.2.2 Analyse par UV-Vis DRS.....	77
Références bibliographiques.....	79
Chapitre III : Phénomène de rétention des colorants par les matériaux étudiés	82
III.1 Introduction.....	82
Partie A : Rétention de l'indigo carmine par Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr, Al)	84
(adsorption mono-soluté)	
III.A.1 Caractéristiques du colorant Indigo Carmine	84
III.A.2 Conditions opératoires.....	85
III.A.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage	86
III.A.2.2 Effet du pH de la solution sur l'élimination du carmin indigo.....	87
III.A.2.3 L'étude cinétique.....	87
III.A.2.4 Les isothermes d'adsorption.....	87
III.A.2.5 Les fonction des erreurs.....	87
III.A.3 Résultats et discussions	88
III.A.3.1 Effet de pH	88
III.A.3.2 Effet de temps	89
III.A.3.3 Analyse de la courbe cinétique.....	90
III.A.3.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	90
III.A.3.3.2 Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	92
III.A.3.3.3 Mécanisme d'adsorption.....	93
III.A.3.4 Isotherme d'adsorption.....	95
III.A.3.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	96
III.A.3.5.1 Modèle de Langmuir	96
III.A.3.5.2 Modèle de Freundlich.....	97
III.A.4 Etude par FTIR.....	99
III.A.5 Etude par l'analyse TG/DSC	100
Partie B : Rétention des deux colorants (RC et CI) sur la phase Zn-Fe-CO₃	103
(Co-adsorption)	
III.B.1 Conditions opératoires	103

Table des Matières

III.B.1.1 Choix des longueurs d'ondes.....	103
III.B.1.2 Etablissements des courbes d'étalonnage.....	104
III.B.1.3 Paramètres considérés.....	105
III.B.2 Etude cinétique.....	105
III.B.2.1 Cinétique d'adsorption.....	105
III.B.2.2 Adsorptions relative et sélective.....	106
III.B.2.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	108
a. Modèle de pseudo-premier ordre	108
b. Modèle de pseudo-seconde ordre	109
c. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	110
d. Modèle d'Elovich.....	112
III.B.3 Isotherme d'adsorption Dans les conditions équimolaires.....	113
III.B.3.1 Description d'adsorption en mode binaire et mono-soluté.....	114
III.B.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire équimolaire...	115
III.B.3.2.1 Modèle de Langmuir généralisé.....	115
III.B.3.2.1 Modèle de Langmuir étendu.....	118
III.B.4 Grandeurs thermodynamiques.....	120
III.2 Conclusion.....	123
Références bibliographiques.....	125

Chapitre IV : Dégradation d'un colorant indigoïde par la photocatalyse hétérogène sous les rayons de la lumière visible

IV.1 Introduction.....	130
IV.2 Matériaux et méthodes.....	132
IV.2.1 Description du Photoréacteur	132
IV.2.2 Test Photocatalytique des matériaux préparés.....	133
IV.2.2.1 Cinétique d'adsorption à l'ombre.....	133
IV.2.2.2 Photolyse directe de l'Indigo carmine (en présence et en absence du H ₂ O ₂)...	133
IV.2.2.3 Influence de la lumière de la lampe (en présence et en absence du H ₂ O ₂)...	134
IV.2.2.4 Optimisation de la masse du catalyseur	134

Table des Matières

IV.2.2.5 Cinétique de la photo-dégradation.....	134
IV.2.2.6 Effet de taux de substitution.....	134
IV.2.2.7 Identification des espèces actives dans la dégradation photocatalytique du CI par [ZF _{0.97} La _{0.03} -HDL]	135
VI.2.2.8 Etude de réutilisation du photocatalyseur	135
IV.3 Résultats et discussions.....	135
IV.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption à l'ombre.....	135
IV.3.2 Photolyse directe de l'Indigo carmine (en présence et en absence du H ₂ O ₂).....	136
IV.3.3 Influence de la lumière	137
IV.3.4 Optimisation de la masse du [ZF _{0.97} La _{0.03} -600]... ..	138
IV.3.5 Cinétique de la photo-décoloration et photodégradation catalytique.....	139
IV.3.6 Effet du taux de substitution.....	141
IV.3.7 Identification des espèces responsable à la photocatalyse.....	142
IV.3.8 L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur.....	144
IV.4 Conclusion.....	145
IV.5 Perspectives.....	145
Références bibliographiques.....	146
Conclusion Générale.....	149

Liste des Figures

Chapitre I :

I.1. Schéma simplifié de deux types d'argiles.....	04
I.2. Structure de brucite $Mg(OH)_2$	06
I.3. Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires	06
I.4. Les différents domaines d'application des HDL.....	16
I.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	28
I.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	29
I.7. Excitation d'une particule de semi-conducteur sous l'effet d'irradiation.....	31
I.8. Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique.....	34
I.9. Effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photo-catalytique d'un composé organique.....	37
I.10. Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique...	38

Chapitre II :

II.1. Photographie du diffractomètre modèle Rigaku Mini Flex600.....	53
II.2. Schéma représente l'application de la loi de Bragg.....	53
II.3. Appareil de spectroscopie FT-IR.....	54
II.4. Représentation schématique du spectrophotomètre.....	55
II.5. Photographie du dispositif expérimental UV-visible.....	56
II.6. Présentation de l'appareillage TG/DSC.....	57
II.7. Photographie du dispositif expérimental pour l'analyse d'adsorption-désorption d'azote (BET).....	57
II.8. Appareil pour la spectroscopie UV-Vis DRS.....	60
II.9. Diffractogrammes des RX de la phase $[Zn-Fe-CO_3]$ avec (R= 1,2,3,4,5).....	63
II.10. Diffractogramme des RX de la phase $[Zn-Cr-CO_3]$ (R=2).....	64
II.11. Diffractogramme des RX de la phase $[Zn-Al-CO_3]$ (R=2).....	65
II.12. Spectre IR de l'argile anionique $Zn-Fe-CO_3$ à différents rapports molaires $R=Zn/Fe$	67
II.13. Spectre IR de l'argile anionique $Zn-M-CO_3$ avec (M=Fe, Cr, Al) : (a)= $Zn-Fe-CO_3$; (b)= $Zn-Cr-CO_3$; (c)= $Zn-Al-CO_3$	69

Liste des Figures

II.14. (A) Isotherme d'adsorption-désorption N ₂ et (B) distribution de la taille des pores de l'HDL [Zn-M-CO ₃] avec (M=Fe, Cr, Al) : : (a)=Zn-Fe-CO ₃ ; (b)=Zn-Cr-CO ₃ ; (c)=Zn-Al-CO ₃	70
II.15. Courbe ATG/DSC du [Zn-M-CO ₃] avec (M=Fe, Cr, Al).....	72
II.16. Diffractogrammes de Zn-Fe-CO ₃ à différentes conditions de traitement.....	74
II.17. Diffractogrammes des RX des phases [ZnFe _(1-x) La _x -HDL] avec (x= 0,1,2,3,5%)	75
II.18. Diffractogrammes des RX des phases [ZnFe _(1-x) La _x -600] avec (x= 0,1,2,3,5%).	76
II.19. (a) Spectre UV-visible DRS.....	78
II.19. (b) Le tracé de Tauc-Mott de ZnFe-CO ₃ , ZnFe _(1-x) La _x -CO ₃ , ZnFe-600 et ZnFe _(1-x) La _x -600.....	79
Chapitre III :	
Partie A :	
III.A.1. Structure et spectre UV-Vis du colorant carmin d'indigo à 20 mg/l.....	84
III.A.2. Courbes d'étalonnages d'une solution aqueuse de CI mesurée à $\lambda_{\max}=610\text{nm}$.	86
III.A.3. Effet de pH initiale sur l'adsorption du CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).....	89
III.A.4. Effet de temps de contact sur l'adsorption du CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).....	90
III.A.5. Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al)	91
III.A.6. Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al)	92
III.A.7. Présentation du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al)	94
III.A.8. Isothermes expérimentales d'adsorption du CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al)	96
III.A.9. Modélisation des isothermes d'adsorption du CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) par l'équation de Langmuir	97
III.A.10. Modélisation des isothermes d'adsorption du CI sur Zn-M-CO ₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) par l'équation de Freundlich ; (pH=5.3, V=20 ml, C _i =20 mg/L, T=25 °C).....	98

Liste des Figures

III.A.11. Spectres FTIR de : (a) Zn-Fe-CO ₃ , (b) Zn-Cr-CO ₃ , (c) Zn-Al-CO ₃ , (d) Zn-Fe-CI, (e) Zn-Cr-CI et (f) Zn-CI-CI.....	100
III.A.12. Les courbes ATG/DSC obtenus pour CI pure, [Zn-Fe-CI] and [Zn-Fe-CO ₃]	101
III.A.13. Diffractogramme des rayons X de la phase [Zn-Fe-CI] calcinée à 700°C.....	102
Partie B :	
III.B.1. Evolution des spectres d'absorption de CI, RC et le mélange.....	103
III.B.2. Courbes d'étalonnage à 610 et 497 nm, pour chacun des colorants.....	104
III.B.3. Cinétiques de CI et RC mono-soluté et dans le mélange binaire.....	106
III.B.4. Evolution de l'adsorption relative, en fonction du temps.....	107
III.B.5. Evolution de la sélectivité, en fonction du temps.....	108
III.B.6. Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de CI et RC dans le système binaire et mono-soluté par [Zn-Fe-CO ₃].....	109
III.B.7. Application du modèle de pseudo-seconde ordre à l'adsorption de CI et RC dans le système binaire et mono-soluté par [Zn-Fe-CO ₃].....	110
III.B.8. Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de CI et RC dans le système binaire et mono-soluté par [Zn-Fe-CO ₃].....	111
III.B.9. Application du modèle d'Elovich à l'adsorption de CI et RC dans le système binaire et mono-soluté par [Zn-Fe-CO ₃].....	113
III.B.10. Isothermes de CI et RC mono-soluté et dans le mélange binaire.....	114
III.B.11. Modèle de Langmuir généralisé pour le mélange binaire équimolaire CI-RC.....	117
III.B.12. Isothermes expérimentales du Modèle de Langmuir généralisée et modifiée pour le mélange binaire équimolaire (CI et RC).....	118
III.B.13. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du CI et RC dans le mélange binaire.....	121
Chapitre IV :	
IV.1. Réacteur photocatalytique.....	132
IV.2. Cinétique d'adsorption du Carmin Indigo par ZnFe-600 et ZnFe _{0.97} La _{0.03} -600....	136
IV.3. Cinétique de la photo-décoloration du colorant carmin indigo 10 mg/L par photolyse directe (la lampe visible de 50W) (en absence et en présence de H ₂ O ₂).....	137

Liste des Figures

IV.4. Effet de la lumière visible (50 W LED) sur la dégradation photo-catalytique du CI par $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$	138
IV.5. Evolution du taux de décoloration du CI en fonction de la masse du $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$ après une heure d'irradiation visible.....	139
IV.6. Cinétique de dégradation photo-catalytique du CI par ZnFe-600 et par $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$	140
IV.7. Spectre de balayage de CI à 10 mg/L après photo-dégradation par les deux matériaux sous irradiation visible.....	141
IV.8. Efficacité de dégradation photocatalytique du CI par ZnFe-600 substitué par $\text{La}^{(\text{III})}$ avec différents taux de substitutions.....	142
IV.9. Identification des espèces actives avec différents scavengers sur la photodégradation de carmin indigo à 10mg/L sous la lumière visible en présence de $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$	143
IV.10. Etude de la réutilisation de $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$ dans photo-décoloration du CI après trois utilisations sous lumière visible	145

Liste des Tableaux

Chapitre I :

I.1. Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles.....	07
I.2. Les grandes familles de colorants et les types d'interactions qu'ils échangent avec la fibre textile.....	19
I.3. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	20
I.4. Valeurs limites de quelque paramètre pour les effluents textiles.....	22
I.5. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	25

Chapitre II :

II.1. Paramètre de maille pour $[\text{Zn-Fe-CO}_3]$ à différents rapports molaires $R=\text{Zn/Fe}$	64
II.2. Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$	65
II.3. Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans $[\text{Zn-Al-CO}_3]$	66
II.4. Paramètres de maille et distances interlamellaire pour Zn-M-CO_3 avec ($M=\text{Fe, Cr}$ ou Al).....	66
II.5. Propriétés texturales du $[\text{Zn-M-CO}_3]$ avec ($M=\text{Fe, Cr, Al}$).....	70
II.6. Paramètre de maille pour $[\text{ZF}_{(1-x)}\text{L}_x\text{-HDL}]$ à différents taux de substitution.....	76

Chapitre III :

Partie A :

III.A.1. Paramètres du modèles premier et seconde ordre de l'adsorption du IC sur Zn-M-CO_3 avec ($M=\text{Fe, Cr}$ ou Al).....	93
III.A.2. Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du IC sur Zn-M-CO_3 avec ($M=\text{Fe, Cr}$ ou Al).....	95
III.A.3. Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du IC sur Zn-M-CO_3 avec ($M=\text{Fe, Cr}$ ou Al).....	99

Partie B :

III.B.1. Quantités de CI et RC nécessaires pour chaque mélange équimolaire.....	105
III.B.2. Paramètres du modèles premier et seconde ordre pour CI et RC	109
III.B.3. Cinétique de diffusion intra-particulaire pour CI et RC.....	111
III.B.4. Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour CI et RC.....	113
III.B.5. Facteur de compétition (FC) dans le système binaire pour CI et RC.....	115

Liste des Tableaux

III.B.6. Paramètres du modèle de Langmuir pour CI et RC chacun seuls	117
III.B.7. Paramètres du modèle de Langmuir étendu pour CI et RC	119
III.B.8. Grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation.....	121

Introduction Générale

L'eau est le cadeau le plus précieux de la nature à l'humanité ; cependant, en raison du rythme rapide de l'industrialisation et de la forte augmentation de la population mondiale, la contamination des ressources en eau a pris une ampleur dangereuse dans le monde entier. Elle est souvent causée par les rejets de déchets non traités par différentes industries : chimie, textile, tannage, agroalimentaire, pharmaceutique, ... etc.

A titre d'exemple, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile et dont une partie est rejetée dans la nature représentent un sérieux problème de contamination qu'il faut absolument résoudre. Cette pollution, essentiellement due aux rejets dans les rivières peut nuire tant à la faune qu'à la flore. L'un des facteurs pouvant atténuer ces problèmes est le développement de la recherche dans le domaine du traitement de l'eau avec un monde scientifique, industriel et politique ayant pris conscience de l'urgence de la situation.

Aujourd'hui, face à cette sensibilisation mondiale, les rejets sont étroitement contrôlés, contingentés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à sélectionner des techniques d'analyse et de dépollution adéquates. Dans ce contexte, de nombreuses recherches avancées se sont concentrées sur différentes méthodes de traitement des eaux pour l'élimination des colorants organiques. Parmi ces méthodes, nous citons :

- L'adsorption des composés organiques qui permet de transférer les polluants de l'eau sur un milieu solide poreux sans détruire les molécules. Lorsque l'adsorbant atteint sa limite de saturation, il doit être régénéré ou remplacé.
- La photocatalyse, technique émergente, est utilisée dans un but de destruction des composés organiques. Il s'agit d'une catalyse hétérogène qui s'effectue à température ambiante et où le semi-conducteur est activé par une radiation lumineuse le plus souvent l'ultraviolet. Elle permet, dans les conditions optimales, la minéralisation des composés en CO₂ et H₂O.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation et l'application de composés d'intercalation à structures lamellaires dans le domaine de

l'élimination des colorants industriels. Il s'agit de l'un des principaux axes de recherche de notre laboratoire (Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et applications « LCMIA »). Les composés lamellaires utilisés sont particulièrement les hydroxydes doubles lamellaires (acronyme HDL). Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents dans notre cas. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions inter-foliaires, solvatés par des molécules d'eau. Ils sont faciles à synthétiser, non toxiques et peu coûteux avec une composition exceptionnellement flexible. Cette malléabilité chimique permet un ajustement des propriétés ouvrant les perspectives de leurs applications dans de nombreux domaines : catalyse, environnement, industrie du plastique, pharmacie galénique, ... etc.

La présente étude a pour objectif de synthétiser des matériaux de ce type (HDL) à base des ions métalliques suivants : Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} et Al^{3+} et leurs applications dans le traitement des eaux chargées en colorants anioniques (le carmin indigo et le rouge Congo) et par la suite de développer un HDL à base de zinc et de fer ayant une possible activité photocatalytique sous l'irradiation visible et de réduire le plus possible la recombinaison des charges électron/trou. La substitution est réalisée par le lanthane à différents taux de substitution ($x = 0$ jusqu'à 5%) par coprécipitation à pH constant. L'efficacité photocatalytique de ce matériau calciné à $600^{\circ}C$ ($ZnFe_{(1-x)}La_x-600$) est vérifiée en comparaison avec celle du matériau de référence ($ZnFe-600$) dans l'élimination de polluant organique (le carmin d'indigo) sous la lumière visible d'éclairage de 50 W.

Cette thèse comprend quatre principaux chapitres :

- Le premier, consacré à une étude bibliographique, traite des notions générales sur les matériaux lamellaires de type hydroxyde double lamellaire, de la pollution aqueuse et des colorants textiles. A la fin de ce chapitre, les différentes méthodes de traitement des eaux contaminées par les colorants sont exposées (adsorption, co-adsorption et la photocatalyse hétérogène).

- Dans le deuxième chapitre, nous détaillons la partie expérimentale concernant la description des techniques de caractérisation, l'élaboration des matériaux de type hydrotalcite ($Zn-M-HDL$ avec $M = Fe^{+3}$, Cr^{+3} ou Al^{+3}), et de leurs caractérisations., ainsi que la stratégie de préparation et de mise en œuvre des matériaux substitués par l'ions lanthanide ($ZnFe_{(1-x)}La_x-HDL$).

- Dans la première partie du chapitre trois, nous examinons la possibilité d'utiliser les matériaux préparés (Zn-M-CO_3 avec $\text{M} = \text{Fe}^{+3}$, Cr^{+3} ou Al^{+3}), en vue de récupérer un colorant indigoïde, le carmin indigo, à partir d'une phase aqueuse. La seconde partie regroupe les tests d'adsorption compétitive entre deux colorants anioniques, le rouge Congo et le carmin indigo.

- Le dernier chapitre consiste à traiter le carmin indigo en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène en présence du matériau préparé $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}$ -600 sous la lumière visible, en comparaison avec ZnFe -600.

Enfin, dans une conclusion générale nous mettons en évidence l'intérêt de ces travaux et les renseignements acquis ainsi que les perspectives d'avenir.

Chapitre I. Rappels bibliographiques

I.1 MATERIAUX LAMELLAIRES

I.1.1 Généralités

Les matériaux lamellaires font l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Leurs structures résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique qui peuvent être neutres (Clement, 1981), cationiques (Liang et al., 2013), anioniques (Nakayama et al., 1997) ; les espaces interfeuillets pouvant contenir des entités inorganiques ou organiques.

Les argiles appartiennent généralement à la famille des matériaux lamellaires. Ce sont des composés minéraux connus depuis plusieurs décennies et ont été utilisés quotidiennement par nos ancêtres dans différents domaines, comme matière de construction grâce à leurs malléabilités, dans le traitement des cheveux et des peaux ou encore comme additifs dans les médicaments facilitant la digestion ...etc.

Les argiles sont divisées en deux grandes classes : celles dites cationiques que l'on retrouve abondamment dans la nature, constituées d'espaces interfoliaires qui sont occupés par des cations compensateurs et l'autre catégorie d'argiles à caractère anionique ; qui sont nommées aussi par le terme d'hydroxydes doubles lamellaires « HDL » (Figure I.1). C'est cette deuxième catégorie qui sera discutée en détail dans cette partie.

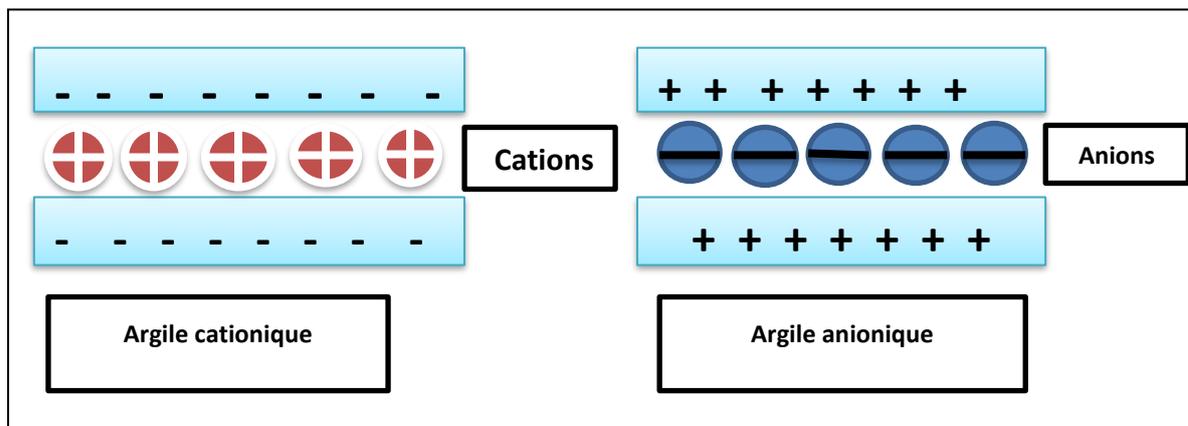


Figure I.1. Schéma simplifié des deux types d'argiles.

I.1.2 Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)...définition et historique

Le vocable « hydroxyde double lamellaire » symbolisé par les trois lettres HDL a été largement utilisé depuis un certain nombre d'années et se réfère aux caractéristiques structurales de ce type de matériaux. Il met en évidence la présence d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdre $M(OH)_6$ incluant deux types, ou même plus, de cations métalliques et d'espaces interfoliaires occupés par des anions hydratés. Ils sont aussi dénommés hydrotalcites ou encore argiles anioniques par analogie, dans le premier cas, avec le minéral naturel le plus connu de cette famille de composés et, dans le deuxième cas, avec les argiles naturelles contenant des cations dans l'espace interfoliaire (Djebbi, 2017).

Le premier matériau hydrotalcite, minéral en poudre blanche semblable au talc, a été découvert en 1842 en Suède par le minéralogiste Hochslette (Cavani et al., 1991). C'est un hydroxy carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masse fibreuse (Thomassin & Touray, 1982).

La première formule exacte de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, fut présentée en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie) (Manasse, 1915). Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitknecht dans les années 30-40 (Feitknecht, 1942) ; il leur a été donné le nom « doppelschichtstrukturen » qui signifie structure à double couche et qui considérait que la structure des hydrotalcites synthétisées serait constituée d'un simple empilement de feuillets en brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets de bayerite $Al(OH)_3$. Cette hypothèse a été réfutée dans les années 60 par Allmann (Rudolf Allmann, 1968b) et par Taylor (Taylor, 1969) après les résultats d'une analyse cristallographique d'un monocristal qui montrent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) sont localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine interlamellaire.

Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche (Rudolf Allmann, 1968a; Ross & Kodama, 1967). Depuis, ces composées ont fait l'objet de nombreuses études et ont été largement décrits dans la littérature en raison des nombreuses possibilités d'applications de ces matériaux dans des domaines très variés comme en catalyse, en environnement, polymères, santé...etc.

Nous allons donner ici une brève description de leur structure et de leurs propriétés.

I.1.2.1 Propriétés structurales des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O)$), nous allons rappeler les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium), $Mg(OH)_2$ dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles (figure I.2). Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont ensuite empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

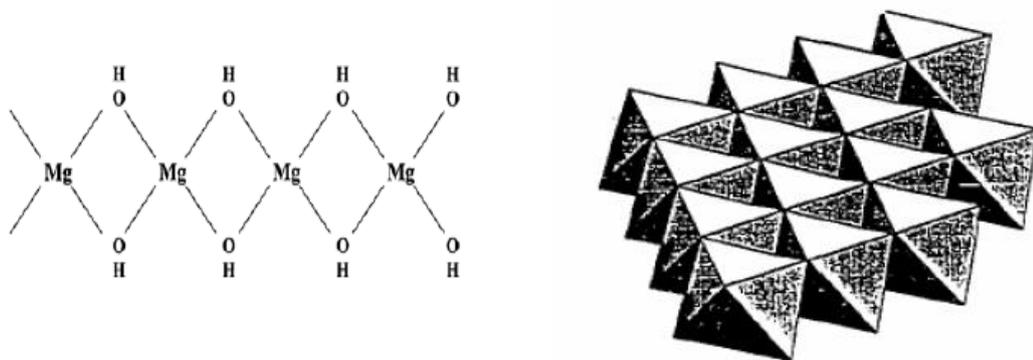


Figure I.2. Structure de brucite $Mg(OH)_2$.

Afin d'obtenir les structures dérivées comme l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (exemple : Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites ou encore Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive dans les feuillets. Cette charge positive est compensée par des anions (souvent des ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (figure I.3).

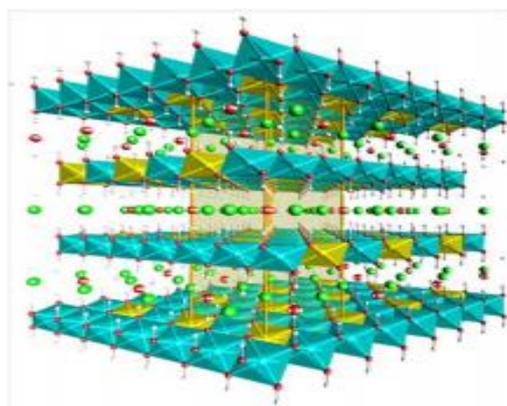


Figure I.3. Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires (Touati,2013).

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et les molécules d'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de la brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène (R Allmann, 1970).

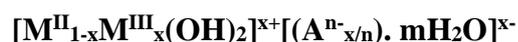
En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la maille unitaire (a et c) dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc du rayon ionique de chacun). Communément le paramètre c est considéré comme étant trois fois l'épaisseur d'une couche type brucite et d'une inter-couche.

Le tableau I.1 rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale $[M^{II}_6 M^{III}_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O]$ avec (M^{II} : métal divalent et M^{III} : métal trivalent). Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre c entre les deux polytypes reportés (3R ou 2H).

Tableau I.1. Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles (Malherbe, 1997).

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unitaire		Symétrie
	a (Å)	c (Å)	
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$	3.05	22.81	3R
Manasséite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$	3.1	15.60	2H
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4.5H_2O$	3.11	23.41	3R
sjögrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4.5H_2O$	3.11	15.61	2H
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$	3.10	23.40	3R
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$	3.10	15.60	2H
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$	3.02	22.59	3R
Reevesite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$	3.08	22.77	3R

Suite à l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante :



- $M^{(II)}$ et $M^{(III)}$ désignent les cations divalent et trivalent.
- A^{n-} désigne l'anion de compensation qui porte une charge négative égale à n
- m est le nombre des molécules d'eau dans l'espace interfeuillets

$$\text{Avec } x = \frac{M^{\text{III}}}{M^{\text{II}} + M^{\text{III}}} \quad \text{Equation (I.1)}$$

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

L'électroneutralité du système est restaurée par la présence d'anions compensateurs (notés A^n sur la figure I.3) entre ces feuillets conjointement avec des molécules d'eau. En théorie, la quantité d'anions A^n intercalée est directement dépendante du nombre de charge n et de la concentration x de cations trivalents M^{III} (Mackenzie, 1970; Patzko et al., 2005; Scheinost & Sparks, 2000).

Généralement les HDL cristallisent en symétrie rhomboédrique (R) ou hexagonal (H) et sont souvent décrits dans une maille hexagonale de paramètres a et c qui correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et à celle de l'empilement de ces feuillets. Certaines phases HDL présentent des surstructures selon ces deux paramètres ; elles sont traitées en terme d'ordre cationique selon a et en terme de séquence d'empilement selon c .

D'où la cohésion de la structure (Iyi et al., 2002; A Roy et al., 1992) qui serait assurée par deux types de liaisons :

- des liaisons fortes covalentes dans les feuillets,
- des liaisons faibles types hydrogènes reliant les espèces de l'inter-feuillet entre elles et avec les hydroxyles des feuillets.

I.1.2.1.1 Composition chimique des feuillets

La composition chimique du feuillet est représentée par rapport à la formule abrégée par $[M^{\text{II}}_R M^{\text{III}}]$. Il est donc possible de jouer sur la nature des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire (R).

$$R = M^{\text{II}}/M^{\text{III}} \quad \text{Equation (I.2)}$$

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments :

- **Cations divalents** : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...etc.
- **Cations trivalents** : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...etc.

Les rayons ioniques sont situés dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalents et 0,62-0,69 Å pour les trivalents (Rudolf Allmann, 1968b), à l'exception notable de Al: 0,53 Å.

Les HDL peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent (Serna et al., 1982; Thiel et al., 1993) ou encore [Co-Ti] (André De Roy, 1998) avec une association divalent-tétravalent voire même avec plus de deux cations différents dans les feuillets ; cela est observé généralement dans des minéraux HDL qui contiennent des quantités variables d'éléments mineurs.

Le paramètre de maille « a »

Le paramètre *a*, légèrement supérieure à 3 Å, représente à la fois, la distance entre deux cations métalliques voisins dans le feuillet et la distance entre deux hydroxyles voisins situés d'un même côté du feuillet.

Plusieurs auteurs, (Brindley, 1979), ont étudiés la variation du paramètre *a* en fonction de la nature et des proportions respectives des cations métalliques présents dans les feuillets. Ce paramètre décroît légèrement d'une part, quand le rayon ionique du métal trivalent substitué diminue et d'autre part quand le taux de métal trivalent dans un système donné augmente.

Le paramètre de maille « c »

Ce paramètre de maille correspond à la distance *d* qui sépare deux feuillets hydroxylés successifs. Il dépend essentiellement de la taille, de la charge de l'anion intercalé et également du taux substitution de métal trivalent ; lorsque ce taux augmente le nombre d'anions intercalés augmente aussi pour compenser la densité de charge positive dans le feuillet ce qui tendrait à augmenter la distance interfeuillet. L'expérience montre qu'en fait *c* diminue (Hashi et al., 1983), un comportement attribué à l'effet prédominant de l'accroissement des forces électrostatique entre les charges positives portées par les feuillets hydroxylés et les charges négatives des anions.

I.1.2.1.2 L'espace interlamellaire

Dans les HDL, les domaines inter-lamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau ; et la nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou ces molécules imposent une structure avec un arrangement des espèces inter-lamellaires dans l'inter-feuillet, en facilitant les processus de réorientation et de diffusion.

Cependant, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas des phases carbonatées pour lesquelles l'anion est difficilement échangeable (Miyata, 1983). L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Il peut s'agir d'anions monovalents ou divalents, d'espèces organiques ($-\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $-\text{CH}_3\text{COO}^-$...etc), minérales (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- ...etc.), de polymères chargés, ramifiés ou non (polyacrylate $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$, polystyrène sulfonate $[\text{R}-\text{SO}_2\text{O}-]_n$...etc.), de molécules photo-actives (colorants), molécules électro-actives (médiateurs redox), de polyoxométalates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{27}^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$...etc.), de biomolécules naturelles (ADN, protéines).

Dans les cas d'espèces organiques ou biomolécules, les matériaux obtenus sont alors des phases hybrides organiques/minérales ou biominérales dans lesquels les liaisons de l'espèce intercalée avec les feuillettes peuvent être plus ou moins fortes, ioniques, physiques ou même covalentes (greffage).

Grâce à cette maniabilité de la composition chimique, les HDL s'émergent comme des matériaux « intelligents » c'est-à-dire qu'il est possible de modifier leurs propriétés physico-chimiques en fonction de l'application visée.

Par rapport à la dimension, la charge et la disposition des espèces inter-lamellaires, l'espacement des couches peut être fortement modifié. La grande variété d'espèces inorganiques et organiques rencontrées dans le domaine inter-lamellaire introduit un caractère hydrophobe ou bien des contraintes géométriques particulières (Leroux et al., 2001) qui induiront alors la dimension de l'espace inter-lamellaire.

Distance interlamellaire « d »

Cette distance séparant deux feuillettes consécutifs est l'addition de deux grandeurs : celle relative à l'épaisseur des feuillettes et celle de l'espace inter-foliaire. La première de ces grandeurs est, en première considération, fixe ; elle représente la dimension des plans d'octaèdres (feuillettes de type brucitique) perpendiculairement à l'axe d'empilement à laquelle s'additionne l'espace de Van der Waals défini par les liaisons de type hydrogène. Elle est communément fixée à 4,8 Å. La seconde grandeur dépend bien entendu de la nature de l'anion inter-lamellaire mais aussi de son orientation. Plusieurs études ont mis en évidence la forte dépendance de la distance inter-lamellaire, vis-à-vis de la taille et de la charge de l'anion. Boehm et al. (Boehm et al., 1977) ont montré, pour le composé $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que la

distance d passe de 7,73 Å à 32,6 Å en échangeant l'anion chlorure par celui de l'alkyl-sulfate $nC_{18}H_{37}SO_4$. La distance inter-foliaire dépend également de la température et de l'humidité relative (Nickel & Clarke, 1976). La takovite intercalée par des anions sulfates donne un espacement des feuillettes de 8,9 Å pour des humidités relatives inférieures à 50 % ; cette distance passe à 10,8 Å pour des humidités relatives supérieures à 50%. D'autres résultats intéressants, reportés par Bish (Bish, 1980), montrent que des HDL sulfatés ou chlorurés peuvent être solvatés par l'éthylène glycol, le glycérol, ...etc. Par exemple, la distance inter-lamellaire d'un composé [Ni-Al-Cl] passe de 7,8 Å dans l'eau à 12,9 Å dans l'éthylène glycol. Cela démontre, la dépendance de la distance inter-foliaire vis-à-vis de la nature du solvant.

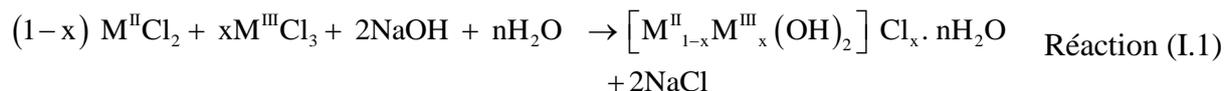
I.1.2.2 Modes de préparation des HDL

Les formes naturelles des composés de type HDL sont assez rares, mais il est généralement simple et surtout très peu coûteux de les synthétiser. Différentes voies de synthèse ont été employées que ce soit par précipitation directe, ce qui est le cas de la co-précipitation à pH constant ou de la méthode urée, ou indirectement ce qui est le cas lors de l'échange anionique, et la calcination-reconstruction. Ces modes de préparation permettent de moduler à souhait la composition et la morphologie des HDL.

I.1.2.2.1 La coprécipitation à pH constant

Cette méthode développée par Miyata (Miyata, 1975), est la plus utilisée pour la préparation de matériaux de ce type. Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse de sels métalliques dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique. Le pH est optimisé pour chaque système et pour chaque rapport afin de non seulement obtenir une coprécipitation complète des cations métalliques, mais aussi le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Pour éviter la contamination par les anions carbonates issus du CO_2 de l'air, la réaction de coprécipitation devrait être réalisée sous atmosphère inerte. L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace inter-lamellaire, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit en excès dans le milieu réactionnel.

Pour une phase HDL contenant des anions chlorures la réaction peut être résumée par l'équation suivante :



Des phases pures de bonne cristallinité, sont obtenues ; elles présentent souvent une morphologie dite en « rose de sable » ou « château de carte » avec la taille des particules qui varie entre 250 et 800 nm.

L'utilisation de cette méthode est limitée et certains HDL ne peuvent pas être obtenus par co-précipitation ; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution.

1.1.2.2 La méthode urée

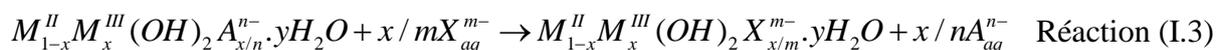
La méthode urée a été développée par Costantino (Costantino et al., 1998) pour obtenir une taille de particules mono-dispersés. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée, de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70° C, l'urée se décompose et libère des ions OH⁻ (Réaction I.2) qui vont réagir avec les sels métalliques et conférer un pH basique au milieu réactionnel ce qui provoque la précipitation de l'HDL. Plus la température est élevée, et plus la précipitation de la phase HDL sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la co-précipitation. Les phases préparées présentent ainsi des particules de forme hexagonale avec des tailles variant entre 1-5 µm. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération, in situ, d'anions carbonates très favorables à l'intercalation dans les HDL.



1.1.2.3 L'échange anionique

La liaison entre les anions et les feuilletés étant faible, les anions inter-lamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est alors mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Cette méthode a été proposée pour la première fois par (Bish, 1980). Il s'agit d'une réaction topotactique qui permet de conserver la structure des feuilletés en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément. Il faut noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions

nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- ou CO_3^{2-} (Miyata, 1983). Cette affinité diminue dans l'ordre suivant vis-à-vis de la matrice HDL: $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$.



1.1.2.2.4 La calcination-reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée de manière un peu abusive par le terme « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 500°C, l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles vont être évacués de la matrice et cette dernière se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et générer la structure lamellaire (Pérez-Ramírez et al., 2007; Rocha et al., 1999). Cette méthode est utilisée quand l'anion est difficile à intercaler par échange anionique.

(Boehn et al., 1977) ont été les premiers à proposer cette méthode en partant d'une phase ZnCr–Co pour préparer les composés ZnCr–Cl. Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé (Klemkaite et al., 2011).

1.1.2.3 Aspects importants pour la synthèse

Nous présentons dans cette section les aspects qui influent sur la formation d'une phase HDL homogène et ayant une bonne cristallinité.

1.1.2.3.1 Facteurs liés aux cations

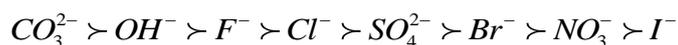
Certains aspects sont importants pour prédire si une paire de cations donnés peut former un HDL (Crepaldi & Valim, 1998). Parmi ces aspects on peut citer :

- La différence entre les rayons ioniques des cations.
- Le nombre de coordinations.
- La taille de la sphère de coordination.
- L'énergie de réticulation.

Les cations ayant des rayons ioniques très différents ne peuvent pas former un hydroxyde double, mais des hydroxydes simples. Pour former un hydroxyde double, le nombre de coordination des cations doit être le même. Parfois, il ne suffit pas que les cations aient le même nombre de coordination, il est également important que la taille des cations dans les ligands (hydroxy) soit proche. Cette taille est influencée par le rayon ionique, la charge et les orbitales disponibles du cation. En outre les énergies réticulaires pour les hydroxydes des deux cations devraient être proches. La plupart des HDL connues, possèdent des cations ayant des rayons ioniques compris entre 0,5–0,74 Å (Andre De Roy et al., 1992). Pour les cations de grande taille (Ca^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} ...etc.) l'arrangement octaédrique devient instable en provoquant une distorsion des feuillettes. Il faut tenir compte des réactions d'oxydoréduction à la fois en milieu acide et en milieu basique.

1.1.2.3.2 Rôle de l'anion dans la stabilisation de la structure lamellaire

Chaque anion a une performance dans la stabilisation de la structure lamellaire, cette capacité de stabilisation est d'une grande importance, principalement dans les synthèses par co-précipitation. Il a été établi une série des capacités de stabilisation décroissantes des anions vis-à-vis de la matrice HDL (Miyata, 1983) :



On peut noter que la préparation d'une phase HDL avec un anion de faible capacité de stabilisation que l'hydroxyde, à valeurs élevés de pH produit des composés qui contiennent également des hydroxydes comme anion interfoliaire. A titre d'exemple, pour la phase [ZnRAl-Cl], un pH inférieur à 7,0 conduits à une précipitation incomplète des ions Zn^{2+} et favorise en parallèle la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium alors qu'un pH supérieur à 9,0 entraîne la formation d'un hydroxyde, voire de l'oxyde de zinc.

1.1.2.3.3 Vitesse d'addition

Pour le procédé de synthèse par co-précipitation, la vitesse d'addition est un facteur qui doit être contrôlé pour obtenir des phases HDL avec une bonne cristallinité. Bien qu'aucune étude spécifique concernant ce facteur n'a été réalisée, on constate cependant que les meilleurs

résultats sont obtenus lorsque on effectue une addition lente et sous agitation vigoureuse. A titre d'exemple, (Andre De Roy et al., 1992) ont préparé un HDL par co-précipitation où l'addition est effectuée à une vitesse de 1 mL/h (temps total de 48 h), ce qui donne un HDL de cristallinité raisonnable, sans qu'il soit nécessaire de faire un traitement ultérieur. Généralement, on utilise des vitesses d'addition d'environ 1 mL/min (Reichle, 1986).

1.1.2.3.4 Aspects liés à la cristallisation

Dans la plupart des cas, l'optimisation du pH et de la vitesse d'addition ne sont pas suffisantes pour obtenir des phases HDL avec une bonne cristallinité. Souvent un traitement hydrothermal vient compléter l'opération de synthèse. Après l'addition, accompagnée par une augmentation de pression, on arrive à obtenir des matériaux plus cristallins. Le traitement hydrothermal est également utilisé pour obtenir une plus grande efficacité dans la substitution de l'anion interstitiel par régénération d'un précurseur calciné.

1.1.2.4 Domaines d'applications

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical, qu'environnemental (Figure I.4).

Les HDL sont des matériaux piègeurs de polluants environnementaux de nature organique ou minérale grâce à leurs propriétés d'échange anionique. Elles ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption sur leurs surfaces et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace inter-feuillet (Bish, 1980). Les HDL ont de plus grandes affinités pour les anions polyvalents comparés aux anions monovalents (Dutta & Puri, 1989), et peuvent prendre l'espèce anionique de la solution par trois mécanismes différents : par adsorption, par échange anionique de couche intercalaire ou par reconstruction extérieure d'un précurseur calciné HDL par "effet mémoire" (Chibwe & Jones, 1989).

Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie. En effet, en catalyse, les HDL ont été utilisés en tant que précurseur d'oxydes basiques et ont donné lieu à d'innombrables travaux (Z. P. Xu et al., 2011). Récemment les hydrocalcites et leurs dérivés ont été utilisés dans l'élimination des polluants en milieu aqueux par la photocatalyse hétérogène (Elhalil et al., 2019; Khodam et al., 2018).

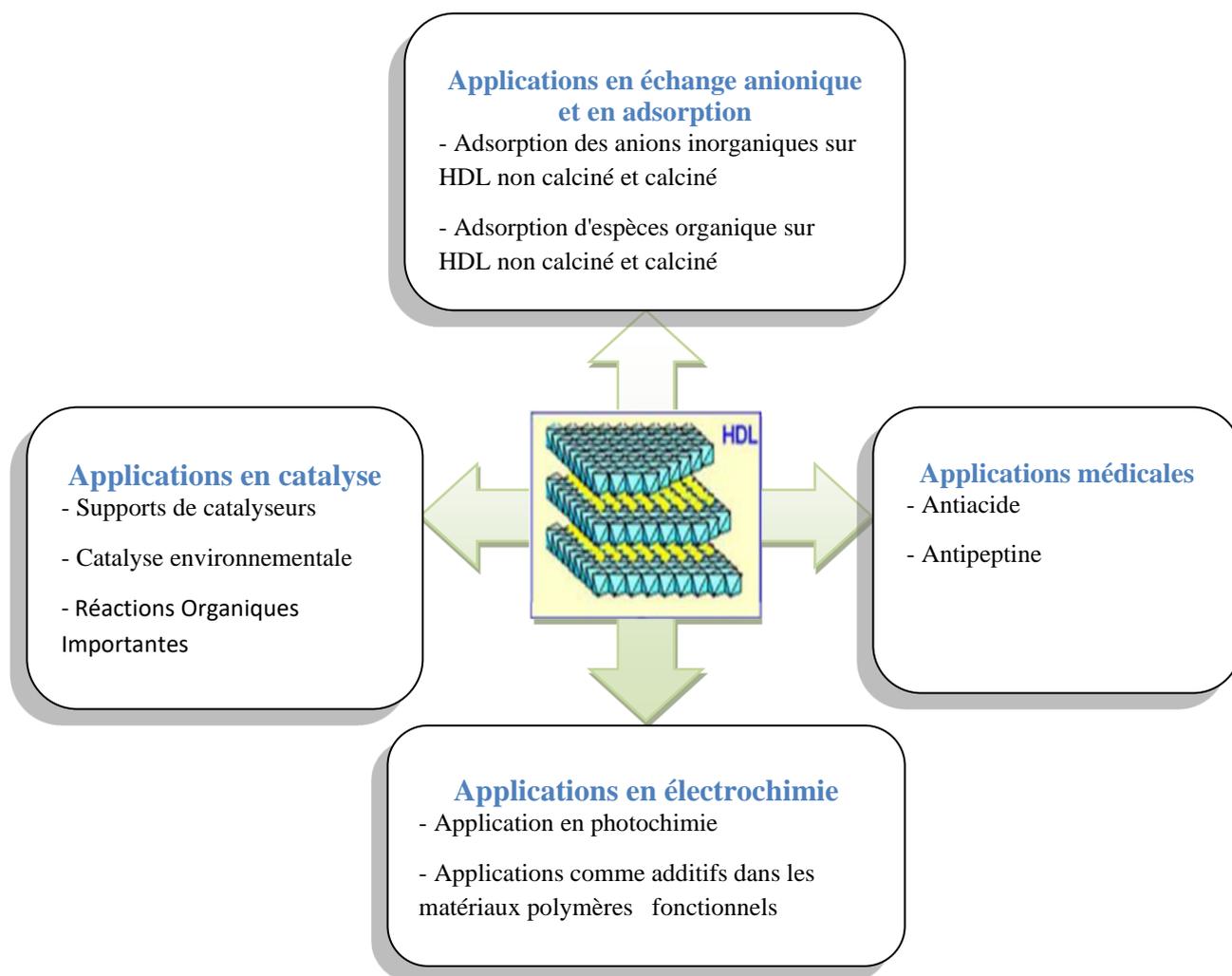


Figure I.4. Les différents domaines d'application des HDL.

Dans le domaine médical, les matériaux HDL sont utilisés pour leur propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisées comme médicaments (Playle et al., 1974) anti-pepsinique, pour agir contre les ulcères gastriques. Après avoir été administrée, l'hydroxalcite ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6, les propriétés de l'hydroxalcite ne sont pas guère affectées par les composants des sucs gastriques.

Les HDL sont utilisés comme additifs dans les nano composites afin d'augmenter leurs performances. Un brevet décrit l'amélioration de la résistance à la température des polymères et des élastomères en présence des matériaux de type HDL (Segni, 2005). D'autres études montrent une augmentation de 43% de la résistance à la cassure pour des matériaux contenant seulement 5% en masse des composés HDL (Hsueh & Chen, 2003b, 2003a).

Le domaine de l'électrochimie s'intéresse aussi à l'utilisation des phases HDL en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques grâce à leur bonne conduction protonique (Beaudot et al., 2001; A De Roy et al., 1985). Cette propriété est peut-être attribuée, d'une part, aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, et d'autre part, à la mobilité des anions intercalés (A De Roy & Besse, 1989). Des capteurs à l'humidité et d'autres types d'électrode sont conçus à base des HDL (Itaya et al., 1987; Mousty et al., 2008).

Les matériaux HDL sont également employés dans le piégeage des éléments radioactifs (Kang et al., 1999; Toraishi et al., 2002; You et al., 2001).

Enfin certains HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL (Choy et al., 2000).

I.2 POLLUTION DES EAUX DE SURFACE

La pollution d'une eau superficielle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique (Mekhalif, 2009), les principales sont d'ordre :

- ✓ Urbaines (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...etc.)
- ✓ Agricoles (engrais, pesticides, ...etc.)
- ✓ Industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...etc.).

I.2.1 Types de pollution

Trois (03) grandes familles caractérisent la pollution :

I.2.1.1 *Pollution chimique*

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement, ...etc.). Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,...etc.), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, ...etc.

I.2.1.2 Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et peut être issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs ([Mekaoussi, 2013](#)).

I.2.1.3 Pollution microbiologique

La pollution microbiologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées. Ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires ([Hartemann, 2004](#)).

I.2.2 Les eaux usées

Une eau usée ou résiduaire est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles, ...etc.) qui a été dégradée après usage. Le rejet direct de ces eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...etc.), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac,...etc.) ([Taghezout, 2014](#)).

Suivant l'origine des substances polluantes, on peut classer ces eaux usées en 3 catégories :

- **Les eaux usées domestiques** : comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, ...etc.). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore.
- **Les eaux usées industrielles** : elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles ; ces eaux peuvent contenir des éléments à l'état de traces métalliques (As, Pb, Cr, ...etc.), des solvants, des colorants, ...etc.
- **Les eaux usées agricoles** : elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées avec des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la

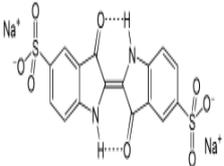
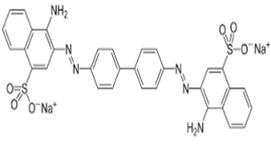
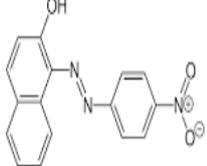
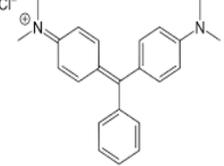
présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb,...etc.) dans ces eaux (Metahri, 2012).

I.2.3 Colorants textiles

Les colorants textiles sont ceux utilisés dans l'industrie textile pour teindre les fibres. Le mode de classification utilisé généralement dans l'industrie textile repose sur la structure chimique des colorants et sur les méthodes d'application de ces colorants sur les fibres textiles. Trois grandes familles de colorants sont distinguées : les colorants azoïques, triarylcarbéniums et les indigoïdes.

Les colorants peuvent également être classés selon leur interaction avec les fibres textiles. C'est ainsi que l'on distingue : les interactions covalentes, les liaisons ioniques, la formation de solutions solides, formation d'agrégats. Le tableau I.2 résume les grandes familles des colorants organiques, les types d'interactions qu'ils exercent avec la fibre textile, et les principales fibres utilisées (Capon et al., 1993).

Tableau I.2. Les grandes familles de colorants et les types d'interactions qu'ils échangent avec la fibre textile

Familles de colorants	Indigoïde	Diazoïque	Azoïque	Triarylcarbéniums
Exemple	Indigo Carmine 	Rouge Congo 	Rouge Para 	Vert malachite 
Classe	Acide	Acide	Basique	Basique
Type d'interaction avec la fibre	Formation d'agrégats	Liaison hydrogène	-Solution solide - Précipitation avec la fibre	- Liaison ionique ; - Liaison de coordination
Principales fibre utilisées	Tissu protéique : soi, laine, Polyamides (nylon)	- Coton ; - Viscose rayonne ; - Soie.	- Polyester : Tergal, Dacron. - Acétate de cellulose.	Tissu protéique, soie, laine. Polyamides (nylon).

Les colorants sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ...etc.). Ces groupements

sont capables de transformer la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome). De même, lorsqu'un groupe auxochrome, donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...etc.), est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.3 (Bentouami, 2007).

Tableau I.3. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupement 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)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.4 Caractéristiques des effluents textiles

Les effluents des industries textiles désignent les eaux usées qui résultent des procédés de traitement par voie humide, lesquels comprennent généralement : le décreusage, la neutralisation, le désencollage, le mercerisage, le carbonisage, le foulonnage, le blanchiment, la teinture, l'impression ou le finissage (Adjia, 2012).

Les pH des effluents d'industries textiles non traités affichent souvent des valeurs extrêmes (basique ou acide, selon le procédé utilisé). La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO₅) de ces effluents sont aussi souvent élevées aux environs de 1380 mg/L (Boeglin, 2002). Ils ont également une forte concentration de matière en suspension (Correia et al., 1994). Les effluents des industries textiles se caractérisent

également par un niveau élevé de la coloration due à la présence des colorants résiduels qui n'ont pas été fixés sur les fibres durant le procédé de teinture.

Dans leurs procédés de traitements, les usines de textiles utilisent une grande variété de réactifs : des bases, des sels, des oxydants, des réducteurs...etc. (Correia et al., 1994) ; une large fraction de ces réactifs ne fait pas partie du produit fini et se trouve éliminée dans les effluents industriels. Les polluants organiques susceptibles d'être présents dans les effluents textiles non traités sont, selon plusieurs auteurs, les composés alkyphénoliques substitués, les dérivés éthoxylés et carboxylés du nonylphénol, les composés aromatiques (toluène, éthylbenzène, chlorobenzène, naphthalène, ...etc.), les phénols (phénol, chlorophénol, méthylphénol et nitrophénol), les chloroéthylènes, les chloroéthanes et les phtalates ainsi que les colorants. Une enquête a montré que les métaux et les éléments suivants se retrouvent également dans les rejets des industries de textiles : arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, zinc, calcium, fer et manganèse (Bennie, 1999).

La pollution due aux effluents textiles se propage par l'intermédiaire de l'eau pour ensuite se retrouver dans divers compartiments de l'environnement. Parmi les substances polluantes pour l'eau dans ces effluents, on retrouve les colorants et les produits auxiliaires (Benalioua, 2015).

I.2.5 Les colorants et l'environnement

Actuellement, l'industrie textile utilise plus de 10000 colorants et pigments différents avec une production annuelle mondiale dépassant les $7 \cdot 10^5$ tonnes (Strickland & Perkins, 1995). Les colorants présentent, dans la plupart des cas, des dangers pour l'organisme humain en cas de dosage excessif ; en conséquence, ils doivent être soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux (Kacha et al., 1997; Mansour et al., 2011).

Un problème crucial lié à l'environnement est l'élimination de la couleur à partir des bains de colorants textiles (Robinson et al., 2002) car la présence des colorants dans l'eau, même à de basses concentrations peut être à l'origine d'une importante pollution visuelle et présente un danger certain pour la vie aquatique et humaine (Clarke & Anliker, 1980; O'Neill et al., 1999). La couleur est le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration (Chung & Cerniglia, 1992).

Les industries textiles, particulièrement les phases de teinture, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'Algérie, à l'instar de beaucoup de pays européen, dispose d'une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans les milieux hydriques (**Tableau I.4**) (JORA, 2006).

Tableau I.4. Valeurs limites et tolérance de quelques paramètres dans les effluents textiles.

Paramètre	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température (°C)	30	35
Ph	6.5 - 8.5	6 – 9
DBO₅ (mg/l)	150	200
DCO (mg/l)	250	300
Matières décantables (mg/l)	0.4	0.5
Matières non dissoutes (mg/l)	30	40
Oxydabilité (mg/l)	100	120
Permanganate (mg/l)	20	25

I.2.6 Toxicité

Les rejets d'effluents industriels chargés en colorants, dans les milieux naturels et sans aucun traitement préalable, peuvent nuire considérablement aux êtres vivants ; en effet, la toxicité des colorants synthétiques réside dans leur très faible biodégradabilité, leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans le milieu récepteur, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...etc.).

Il faut cependant noter que les colorants cationiques, généralement connus sous le nom de colorants basiques, sont largement employés et sont plus toxiques que les colorants anioniques (Hao et al., 2000).

I.2.7 Colorants anioniques choisis pour cette étude

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à deux colorants anioniques appartenant à des familles différentes qui sont le carmin indigo et le rouge Congo.

Le choix a été faite sur deux bases : la première est la forte présence de ces deux colorants dans les eaux résiduaires et la deuxième est la facilité de leur dosage dans l'eau.

I.2.7.1 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés comme des composés aromatiques très toxiques. Le contact avec ces substances peut causer des irritations de la peau et des yeux parfois en causant des dommages permanents à la cornée et la conjonctive. Les colorants indigoïdes sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë (Jenkins, 1978). On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application (Yoshida et al., 1971). A titre d'information, l'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients (Erickson & Widmer, 1968; Jeffords et al., 1977; Kennedy et al., 1968). Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec des nausées, vomissements et diarrhées (Ikeda et al., 1982; Ng et al., 1976).

I.2.7.2 Colorants azoïques

Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse ; ils sont caractérisés par la présence du groupe $-N=N-$ (Jenkins, 1978; Spadaro et al., 1994), et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison. Suivant le nombre de chromophores azo rencontré dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

Il paraît que nombreux ouvriers des industrie textiles souffrent du cancer de la vessie due à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Bovet, 1980). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient effectivement des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (Brown & De Vito, 1993; DEPA, 2000; Combes & Haveland-Smith, 1982) . Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés aminés (Cancer, 1982). La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 (Zollinger, 2003)) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composés amino cancérigène (Cancer, 1980; IRIS, 1988). La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et des halogènes (particulièrement Cl).

I.3 TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES COLORANTS

Les questions qu'on se pose, au niveau des industries, sont liées à la consommation d'énergie, aux émissions dans l'atmosphère, aux déchets solides et aux odeurs qui représentent des nuisances significatives dans certains traitements ; mais le problème principal "environnemental" qui se pose au niveau de l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leurs charges chimiques. Compte tenu de leur hétérogénéité dans la composition, les traitements des rejets textiles, conduisent souvent à la conception d'une chaîne de traitements assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types (physique, chimique et biologique) (Au et al., 1978; Jenkins, 1978).

Parmi les techniques physico-chimiques, on citera la coagulation/ floculation combinée aux sels de fer ou d'aluminium (Kacha et al., 1997), l'électroflotation, la filtration sur membranes (ultrafiltration, osmose inverse) (Cooper, 1993; Hao et al., 2000; Vandevivere et al., 1998), la précipitation, l'adsorption, l'échange ionique, la minéralisation ultrasonique, l'électrolyse, l'oxydation (l'ozonation (Wu & Wang, 2001), la chloration, l'oxydation photo catalytique) et la réduction chimique. D'autres techniques biologiques sont aussi employées incluant la bio-sorption et biodégradation par des bactéries dans des processus de traitements aérobiques, anaérobiques et des traitements combinés aérobiques/anaérobiques.

I.3.1 Adsorption-Coadsorption

I.3.1.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide/solide). C'est donc un phénomène qui permet de retenir à la surface d'un **adsorbant** des molécules ou des ions (**adsorbat**), en phase liquide. Selon les forces intervenant entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue l'adsorption physique et chimique.

L'adsorption physique est rapide et ne met en jeu aucune activation. En revanche, la chimisorption est, en général, lente et nécessite une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de

l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées (Ziane, 2015).

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères, (Tableau I.5).

Tableau I.5. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (Kj/mole)	Inférieur à 40	Supérieur à 40
Température de processus	Relativement base	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Covalent
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Réversibilité	Réversible	Irréversible
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

I.3.1.2 Co-adsorption (adsorption compétitive)

Lorsque plusieurs composés chimiques (polluants) sont présents lors du processus d'adsorption, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent et conduisent à des formulations mathématiques complexes des équilibres (Ziane, 2015). Dans l'application de l'adsorption pour la purification des eaux usagées, la solution sera normalement un mélange de beaucoup de composés plutôt qu'un simple mélange. Les interactions de ces composés peuvent mutuellement augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption.

Plusieurs isothermes ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption et l'adsorption compétitive de tels systèmes.

Les modèles existants sont basés pour la plupart sur les paramètres des équations des isothermes relatives aux solutés adsorbés à l'état pur avec des ajustements adéquats qui tiennent compte de la compétition. Généralement un mélange de différents adsorbats peut exhiber trois types de comportement possibles :

- ✓ Synergisme : Action coordonnée de plusieurs organes dans l'accomplissement d'une fonction.
- ✓ Antagonisme : Lutte, opposition.
- ✓ Non-interaction

Quand plusieurs composants sont présents, des phénomènes de concurrence pour les sites d'adsorption se produisent et mènent à une formulation mathématique plus complexe de l'équilibre. Les différentes constantes d'adsorption peuvent ne pas définir exactement le comportement à plusieurs éléments d'adsorption des mélanges de colorants.

I.3.1.3 Facteurs influençant l'adsorption

Différents paramètres peuvent influencer le phénomène d'adsorption, ce qui rend l'étude de leur optimisation plus compliquée et difficile. Nous pouvons citer :

- La surface spécifique du solide.
- La taille, la structure spatiale et la concentration des substances à adsorber.
- Les paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et pH.

I.3.1.4 Présence de coadsorbats

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun ; soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable. Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toutefois la présence de coadsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes ([Perrin Delhumeau, 2000](#)):

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

I.3.1.5 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un grand intérêt lors de la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, de même que les facteurs à optimiser pour améliorer un adsorbant. La littérature considère que le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en quatre étapes élémentaires :

- ✓ Le transport du soluté de la phase liquide vers le film liquide entourant la surface de la particule adsorbante ;
- ✓ La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe ».
- ✓ La diffusion dans les pores de l'adsorbat, dite « diffusion intraparticulaire ». La réaction d'adsorption (et de désorption) est proprement dite : « réaction de surface ».

- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. La réaction d'adsorption proprement dite « réaction de surface ». Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La première étape, liée à l'agitation et à l'homogénéisation de la solution, n'est pas considéré comme limitante. Les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule. Elles ne dépendent, donc, pas du procédé choisi pour réaliser le contact fluide-solide. L'étape de fixation est toujours considérée comme très rapide, et sa contribution à la résistance globale au processus d'adsorption peut être négligée.

Une ou plusieurs de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (Cook et al., 2001; McKay, 1998) considèrent que seules les diffusions de film externe et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

I.3.1.6 Etude de l'équilibre d'adsorption

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux (Ettlili, 2008).

Au bout de l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e (mg/L) dans la solution et à température constante.

Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation

$$\text{suivante :} \quad Q_e = (C_i - C_e) * \frac{V}{m} \quad \text{Equation (I.3)}$$

Avec

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (**mg g⁻¹**).

V : volume de la solution (**l**).

m : masse d'adsorbant (**g**).

C_i : concentration initiale de l'adsorbat (**mg l⁻¹**).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (**mg l⁻¹**).

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption.

I.3.1.6.1 Classification de Brunauer et al, (1943)

Selon (Brunauer, 1943), la majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (Figure I.5).

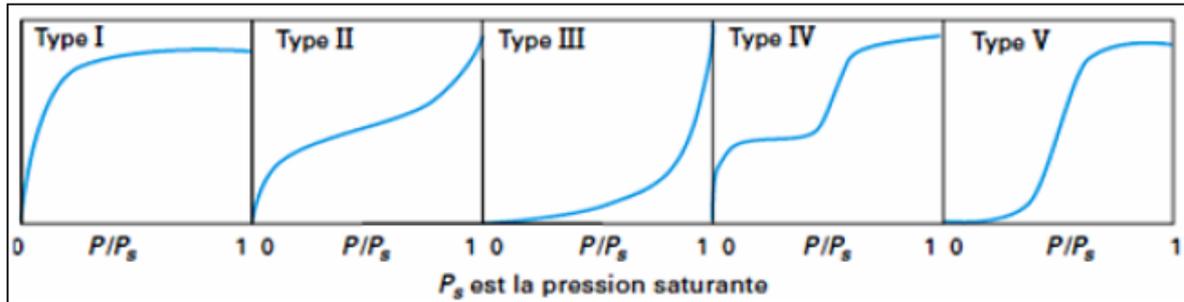


Figure I.5. Classification des isothermes d'adsorption (Sun & Meunier, 2003)

Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolites.

Les isothermes de type II, correspondant en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses ; ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III, indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé, et les interactions adsorbant-adsorbé sont relativement faibles.

L'isotherme de type IV, peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbé à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbé et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

L'isotherme de type V, traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (fortes interactions entre les adsorbés) ; l'interaction entre les molécules d'adsorbé et le solide étant faibles.

I.3.1.6 .2 Classifications de Gilles et al. (1974)

(Gilles et al., 1974) se sont basés sur la forme et la pente initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption pour distinguer les différentes allures de celle-ci. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.6 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

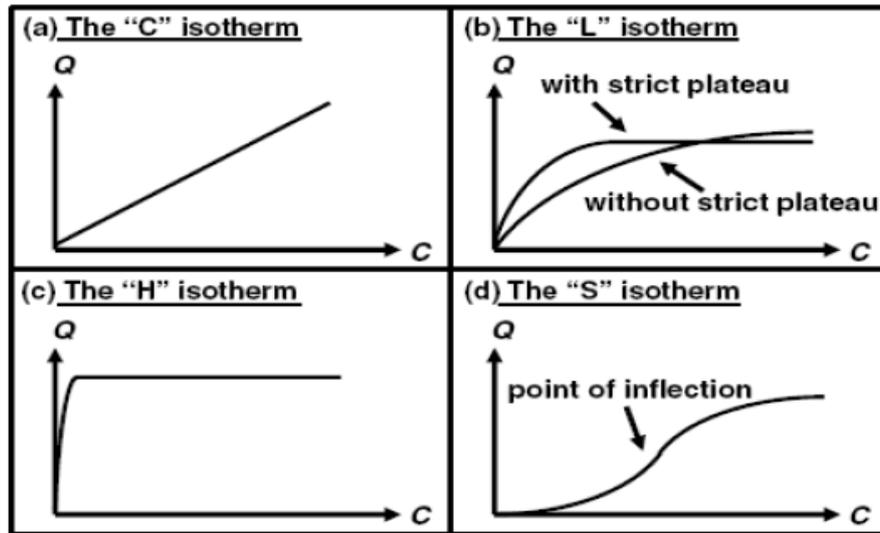


Figure I.6. Classification des isothermes d'adsorption (Gilles et al., 1974)

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses (Belmouden, 2000) :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté ; ce qui implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue avec l'augmentation de la quantité adsorbée.
- L'orientation des molécules à la surface joue un rôle ; on peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L, les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le

solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (Gilles et al., 1974).

Classe S, les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) ; ceci étant dû aux molécules qui s'attirent par des forces de type Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (Gilles et al., 1974).

Classe H, est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée ; c'est le cas quand où le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Gilles et al., 1974).

Classe C, Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption ; ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ceci implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Gilles et al., 1974).

Selon (Hinz, 2001), une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = Q_e/C_e$ en fonction de Q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration.

Le tracé de K_d vs Q_e exhibe :

- Une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de Q_e) pour les isothermes de type « L »,
- Une pente négative décroissante pour le type « H »,
- Une horizontale pour le type « C »,
- Une pente positive pour le type « S » à faibles concentrations.

Toujours d'après (Hinz, 2001), les modélisations dites de « Langmuir », « Langmuir – 2 sites », « Tóth » et « Redlich-Peterson » sont celles qui décriraient le mieux les données de l'isotherme de type « L », alors que celle de type « H » serait mieux décrite par les modélisations dites de « Freundlich », « Langmuir-Freundlich » et « Freundlich généralisé ».

I.3.2 Procédés photochimiques hétérogènes : photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur (SC), de photons (énergie lumineuse) d'énergie égale ou supérieure à sa largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (Ev), à la bande de conduction (E_c) (figure I.7). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou en anglais « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé (Jean-Marie Herrmann, 1999).

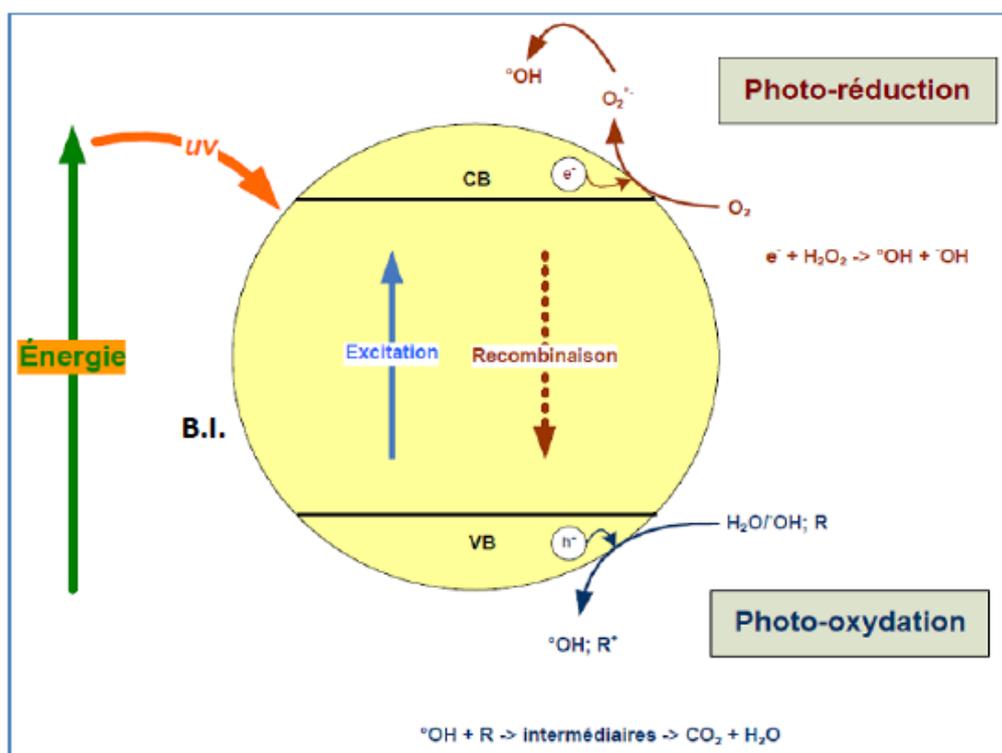


Figure I.7. Excitation d'une particule de semi-conducteur sous l'effet d'irradiation (d'après Fujishima, 1999; Malati, 1995)).

L'entité oxydante (trous h^+) réagit avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions hydroxyles (OH^-) adsorbés et des produits organiques (R) eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions produisent des radicaux hydroxyles OH^{\cdot} et R^{\cdot} (Yamazaki et al., 2001):



Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Trillas et al., 1996) :



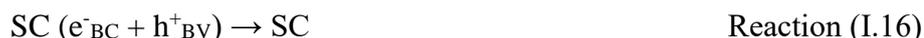
L'ion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut par la suite entraîner une série de réactions produisant davantage des espèces radicalaires, comme il est montré sur les réactions suivantes :



La présence de peroxyde d'hydrogène accélère la vitesse de dégradation par la formation des radicaux hydroxyles.



Le désavantage majeur de cette technique est, en absence d'accepteurs et de donneurs d'électron appropriés, la réaction de recombinaison trou/électron est très rapide (de l'ordre de picoseconde) ce qui diminue le rendement de la dégradation par la photocatalyse hétérogène.



Certains auteurs ont étudié l'ajout des accepteurs d'électrons dans le milieu réactionnel tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Fernández et al., 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2006a), le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Muruganandham & Swaminathan, 2006a) et le bromate de potassium (KBrO_3) (Muruganandham & Swaminathan,

2006a) afin d'inhiber la réaction de recombinaison. Ces travaux ont montré que le taux de la photodégradation augmenterait sensiblement. Cela est dû à :

- ✓ L'inhibition de la recombinaison du couple h^+/e^-
- ✓ L'augmentation de la concentration des radicaux HO^\bullet
- ✓ La formation des nouveaux radicaux ($SO_4^{\bullet-}$) à caractère oxydant susceptibles de contribuer dans la photodégradation des composés organiques.

I.3.2.1 Mécanisme de la dégradation photo-catalytique

La réaction de dégradation par photocatalyse hétérogène peut être décomposée en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation. Ces cinq étapes sont (Guenais, 2000) :

- 1- Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- La réaction en phase adsorbée
- 4- Désorption des produits et des sous-produits de la surface catalytique.
- 5- Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur ; ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite (Guenais, 2000).

Globalement une réaction photo-catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

I.3.2.2 Reaction avec les substances adsorbées

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photoinduits peuvent respectivement oxyder et réduire les espèces chimiques (Reactions I.17 et I.18) à la condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction comme cela est illustré dans la figure (I.8) (Linsebigler et al., 1995). Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photo-catalyseur (Matthews, 1988).



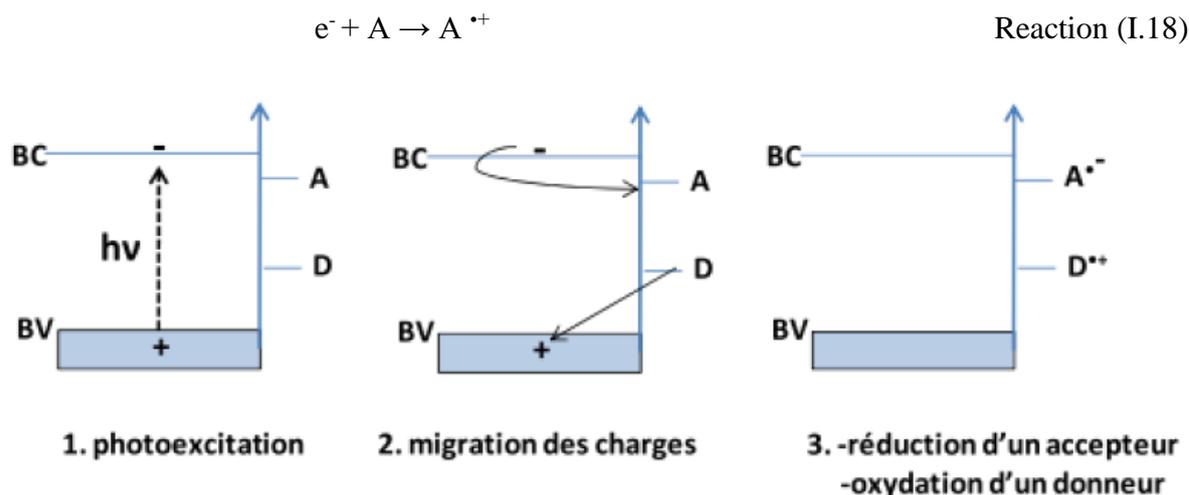


Figure I.8. Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique.

Les ions-radicaux formés (Reactions I.17 et I.18) peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

- Réagir entre eux ;
- Réagir avec d'autres substrats adsorbés ;
- Transférer leurs charges aux semi-conducteurs ;
- Diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

I.3.2.3 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e^- , h^+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes dans le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible (Benalioua, 2015).

Le piégeage des électrons et/ou les trous rendent la photocatalyse plus efficace, parce que la recombinaison est un phénomène plus rapide (quelques nanosecondes), la vitesse de piégeage doit être élevée (Nosaka & Fox, 1988) (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise est plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

I.3.2.4 Piégeage des charges photo-induites dans les HDL

Une grande partie des recherches en photocatalyse porte sur la mise au point de systèmes capables de fonctionner sous irradiation de la lumière visible pour augmenter l'application de

la lumière du soleil dans la production d'énergie hydrogène par dégradation des polluants organiques et autres applications.

Un certain nombre d'HDL avec diverses compositions (par exemple, les HDL à base de Ti et les HDL à base de Zn) ont été utilisés comme photo-catalyseurs hétérogènes pour la dégradation des polluants organiques persistants et la dépollution de l'eau (Ao et al., 2016; Fu et al., 2016; Huang et al., 2016; Li et al., 2017; Sahoo et al., 2018; S.-M. Xu et al., 2015).

Cependant, la recombinaison des porteurs de charge photo-induits est un problème sérieux dans la plupart des photo-catalyseurs à base d'HDL en raison de leur faible mobilité de charge.

La modification du photo-catalyseur se traduit par des effets bénéfiques dus à la séparation des électrons et des trous (barrière de Schottky) ou au transfert des électrons à leurs accepteurs (Benalioua, 2015)

L'un des avantages de la modification est donc d'empêcher les recombinaisons ; les particules ou ions métalliques constituent des pièges pour les électrons ou les trous (Choi et al., 2002) selon les mécanisme suivant :



Les lanthanides comme (La, Eu, Pr, Nd, Em, ...etc.) sont réputés pour leurs orbitales 4f partiellement remplies et leurs orbitales 5d vides (Bünzli, 2006; A.-W. Xu et al., 2002). La présence d'un ion lanthanide approprié dans la matrice semi-conductrice peut améliorer considérablement la séparation électron / trou. Ils sont susceptibles d'accroître la surface active du photo-catalyseur (en diminuant la taille des cristallites) et permettant aussi une bonne adsorption des composés organiques. Cette dernière propriété permet aux ions lanthanides de former plus facilement des complexes avec des composés organiques (bases de Lewis) via leurs orbitales f.

L'introduction de cations lanthanides dans le réseau cristallin des HDL peut créer des défauts de réseau ou agir comme accepteur d'électrons en raison de différents états d'oxydation ; par conséquent, si des cations lanthanides appropriés sont dopés dans les hydroxydes doubles lamellaires, cela conduit à une efficacité de séparation de charge améliorée. De plus, les orbitales 5d vides des cations lanthanides et la distorsion du réseau cristallin peuvent aider au processus d'injection de charge de surface, ce qui a un grand effet sur l'activité photo-catalytique (Cho et al., 2017; Gunawan & Xu, 2009; Khodam et al., 2018).

I.3.2.5 Avantage de la photocatalyse hétérogène sous la lumière visible

La photocatalyse sous la lumière visible présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- L'énergie de la lumière visible est le principal constituant de l'énergie solaire (abondante et gratuite), les photo-catalyseurs sensibles à la lumière visible sont les plus préférables dans le domaine de la photocatalyse ;
- Puisque toutes ces espèces radicalaires sont des agents oxydants puissants, toutes les molécules organiques de l'eau pourraient être détruites de manière non sélective ;
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- Catalyseur utilisé non toxique ;
- Elle est efficace pour des faibles concentrations de polluants.

I.3.2.6 Paramètre affectant la photocatalyse hétérogène

Plusieurs paramètres affectent le taux de réaction photo-catalytique ; ces facteurs peuvent être diisés en deux catégories : les paramètres opératoires ou extrinsèques (le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, ...etc) et les paramètres liés au photo-catalyseur ou intrinsèque (surface spécifique, gap et taille des cristallites).

I.3.2.6.1 Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, ...)

Dans la réaction photo-catalytique, la recombinaison électron/trou est un facteur très important qui limite le processus de la dégradation. A cet effet, l'ajout d'accepteur d'électron dans la solution à traiter permet d'empêcher cette recombinaison ce qui conduit à produire plus de radicaux hydroxyles et par conséquent d'améliorer le taux de la photo-dégradation.

Différents accepteurs d'électron ont été utilisé dans ce type de traitement, parmi lesquels : S₂O₈²⁻, BrO₃⁻, O₂, H₂O₂, ...etc. (Muruganandham & Swaminathan, 2006b)

En prenant un exemple qui étudie l'influence de la concentration en oxygène sur la réaction de dégradation exprimée en carbone organique totale « COT » (Figure I.9). Lorsque tout l'oxygène a été consommé, le taux de la photo minéralisation reste pratiquement constant. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre.

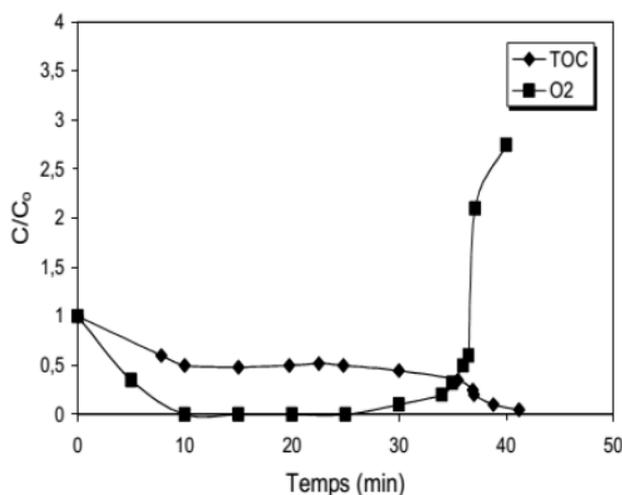


Figure I.9. Effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photo-catalytique d'un composé organique (Malato, 2002).

I.3.2.6.2 Influence du pH

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du semi-conducteur ainsi que la taille des agrégats (Kavitha & Palanivelu, 2004). Selon la valeur du pH du milieu, la surface du photo-catalyseur peut être chargée négativement, nulle ou positivement ce qui affecte les interactions électrostatiques entre la surface et les espèces en solution. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). Prenant l'exemple du semi-conducteur le plus utilisé qui est TiO_2 Degussa P25, le pH_{PZC} de ce dernier est d'environ 6,8. La surface de TiO_2 Degussa P25 est chargée positivement dans des conditions acides ($\text{pH} < 6,8$) par contre en milieu alcalin, elle est chargée négativement ($\text{pH} > 6,8$).



(Guillard et al., 2003) ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photo-catalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), ...etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Au contraire, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé. Donc la valeur optimale du pH dépend de la nature du polluant à éliminer.

I.3.2.6.3 Influence de l'intensité d'irradiation

Plusieurs auteurs ont étudiés l'effet du flux lumineux sur la vitesse photo-catalytique (Hasnat et al., 2007; J-M Herrmann, 1995; Inel & Ökte, 1996; Ollis, 2005) et ils ont montré l'existence de plusieurs cas (Figure I.10):

- 1- Pour un flux lumineux inférieur à 200 W/m², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (réaction d'ordre 1 : $V = k I$).
- 2- Pour des intensités supérieures, la vitesse évolue selon la racine carrée des radiations incidentes ($V = k I^{0.5}$).
- 3- Pour des intensités très élevées, la vitesse de la réaction photo-catalytique devient indépendante de l'intensité lumineuse ($V = k I^{0.0}$).

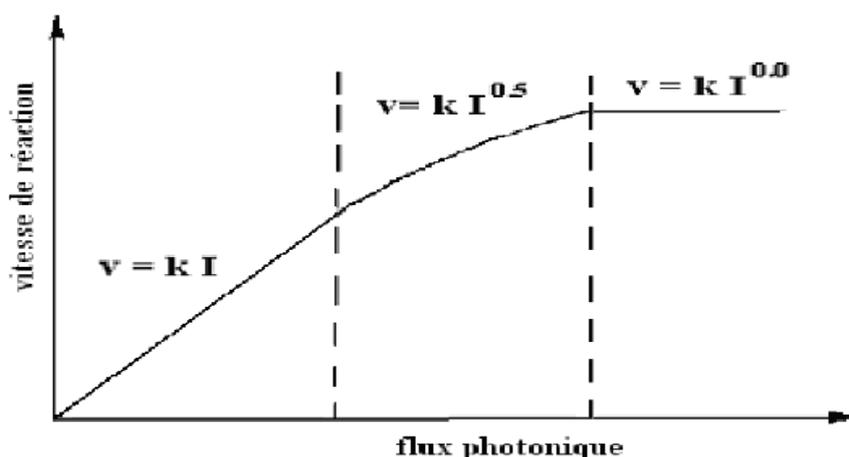


Figure I.10. Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique (Jean-Marie Herrmann, 1999).

I.3.2.6.4 Influence de la quantité de photocatalyseur

L'étude de l'effet de la dose en photocatalyseur consiste à tester différentes quantités de ce dernier sur le rendement de la dégradation photocatalytique. Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée jusqu'à l'obtention d'un optimum qui correspond à l'absorption complète des photons par le TiO₂. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent le rendement photocatalytique de la réaction diminue (Hasnat et al., 2007; J-M Herrmann, 1995; Ollis, 2005).

I.3.2.6.5 Influence de la surface spécifique

Les réactions de dégradation photocatalytique sont effectuées à la surface du catalyseur où les molécules adsorbées réagissent directement avec les paires e^-/h^+ ; par conséquent, l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur permet d'augmenter la surface irradiée et le nombre des substrats adsorbés ce qui résulte une activité photocatalytique plus importante (Kaneko et al., 2009).

I.3.2.6.6 Influence de la concentration initiale du polluant-modèle Langmuir Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus utilisé pour décrire les réactions de dégradation en photocatalyse hétérogène. A l'origine, il a été employé pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse, par la suite, Ollis (Ollis, 1985) a appliqué, pour la première fois, ce modèle pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes (Chergui-Bouafia & Alloune, 2007) :

- L'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir (monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées).
- Les étapes d'adsorption-désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, l'expression de la vitesse de dégradation photocatalytique (V) selon ce modèle est écrite comme suit :

$$V = \frac{-dC}{dt} = K_{L-H} \theta = \frac{K_{L-H} K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad \text{Equation (I.4)}$$

Avec :

θ : est le taux de recouvrement de la surface par le substrat

t : temps d'irradiation

C : concentration du composé organique

K_{ads} : constante d'équilibre d'adsorption

K_{L-H} : constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé

La formule linéaire de l'équation précédente permet de calculer les constantes du modèle L-H et elle est représentée par l'expression ci-après :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H} K_{ads} C_0} + \frac{1}{K_{L-H}} \quad \text{Equation (I.5)}$$

V_0 et C_0 sont la vitesse de dégradation initiale et la concentration initiale du polluant organique. Le tracé de V_0^{-1} en fonction de C_0^{-1} permet de déduire à partir de l'ordonnée à l'origine la constante K_{L-H} et la pente la constante K_{ads} (Beydoun, 2000; Huchon, 2006).

I.4 CONCLUSION

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des composés très attrayants du fait de leur faible coût, leur biocompatibilité et leur non-toxicité, leur préparation facile, leur large gamme de composition et leurs propriétés d'adsorption, de piégeage ou d'échange anionique.

Des considérations générales sur les HDL et les colorants ont été présentés, afin d'appliquer les phases HDL étudiées dans la récupération de deux colorants anioniques : l'indigo carmine (IC) et le rouge Congo (RC) par adsorption mono-soluté et compétitive.

Comme d'autres matériaux, les HDL peuvent être modifiés pour améliorer leurs rendements catalytiques ; on peut prévoir l'incorporation d'ions lanthanides dans les feuillets d'argile qui modifiera leurs propriétés catalytiques, améliorant ainsi leur affinité dans la rétention des polluants. Grâce à ces propriétés, les HDL suscitent beaucoup d'intérêt que nous avons introduits dans ce travail pour le traitement des effluents organiques contenant des composés toxiques comme l'indigo carmine (IC), récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables.

Références bibliographiques

A

- Adjia, H. Z. (2012). Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France).
- Allmann, R. (1970). Double layer structures with brucite-like ions $[M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2]^{x+}$. *Chimia*, 24(3), pp. 99–108.
- Allmann, Rudolf. (1968a). Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: a discussion. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 53(5–6), pp. 1057–1059.
- Allmann, Rudolf. (1968b). The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24(7), pp. 972–977.
- Ao, Y., Wang, D., Wang, P., Wang, C., Hou, J., & Qian, J. (2016). Enhanced photocatalytic properties of the 3D flower-like Mg-Al layered double hydroxides decorated with Ag₂CO₃ under visible light illumination. *Materials Research Bulletin*, 80, pp. 23–29.
- Au, W., Pathak, S., Collie, C. J., & Hsu, T. C. (1978). Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 58(2–3), 269–276.

B

- Benalioua, B. (2015). Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse. Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie.
- Beaudot, P., De Roy, M. E., & Besse, J. P. (2001). Intercalation of platinum complex in LDH compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 161(2), pp. 332–340.
- Belmouden, M. (2000). Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques (cas des acides benzenepolycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoïques) sur plusieurs supports: charbons actifs et sols. Dissertation, Ibn Zohr University. Agadir-Maroc.
- Bennie, D. T. (1999). Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. *Water Quality Research Journal*, 34(1), pp. 79–122.
- Bentouami, A. (2007). Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées. Thèse de Doctorat, Université Des Sciences Technologique d'Oran (USTO-MB).
- Beydoun, D. (2000). Development of a novel magnetic photocatalyst: Preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems. University of New South Wales.
- Bish, D. L. (1980). Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals.

- Bulletin de Mineralogie, 103(2), pp. 170–175.
- Boeglin, J.-C. (2002). Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. Ed. Techniques Ingénieur.
- Boehm, H., Steinle, J., & Vieweger, C. (1977). $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, New layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 16(4), pp. 265–266.
- Boehn, H. P., Steinle, J., & Vieweger, C. (1977). *Ingew. Chem. Int. Ed. Engl*, 16, 265.
- Bovet, P. (1980). La mortalité par tumeur maligne chez les ouvriers d'une fabrique de caoutchouc en Suisse: étude épidémiologique, 1955-1975. Université de Lausanne, Faculté de médecine.
- Brindley, G. W. (1979). Motukoreaite—additional data and comparison with related minerals. *Mineralogical Magazine*, 43(327), pp. 337–340.
- Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(3), pp. 249–324.
- Brunauer, S. (1943). XIV. The Adsorption of Gases and Vapors, 1. Oxford: Oxford Univ
- Bünzli, J.-C. G. (2006). Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Accounts of Chemical Research*, 39(1), pp. 53–61.
- C**
- Cancer, I. A. for R. on. (1980). IARC (International Agency for Research on Cancer) monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Suppl. 2: Long-term and short-term screening assays for carcinogens: a critical appraisal.
- Cancer, I. A. for R. on. (1982). International Agency for Research on Cancer monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. No. Supp.4 p. 292
- Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). *Chimie des couleurs et des odeurs*. Ed. Nantes: Cultures et techniques.
- Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), pp. 173–301.
- Chergui–Bouafia, S., & Alloune, R. (2007). Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, pp. 163–170.
- Chibwe, K., & Jones, W. (1989). Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, pp. 926–927.
- Cho, D.-K., Lee, S.-S., Lim, J.-S., Baek, S.-H., & Park, I.-K. (2017). Visible light-emission from Eu-doped ZnAl layered-double hydroxide. *Ceramics International*, 43(13), pp. 9686–9690.

- Choi, W., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (2002). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), pp. 13669–13679.
- Choy, J., Kwak, S., Jeong, Y., & Park, J. (2000). Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(22), pp. 4041–4045.
- Chung, K.-T., & Cerniglia, C. E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 277(3), pp. 201–220.
- Clarke, E. A., & Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments. In *Anthropogenic compounds* (pp. 181–215). Springer.
- Clement, R. (1981). Intercalation of potentially reactive transition-metal complexes in the lamellar manganese phosphide sulfide host lattice. *Journal of the American Chemical Society*, 103(23), pp. 6998–7000.
- Combes, R. D., & Haveland-Smith, R. B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 98(2), pp. 101–243.
- Cook, D., Newcombe, G., & Sztajn bok, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5), pp. 1325–1333.
- Cooper, P. (1993). Removing colour from dyehouse waste waters—a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 109(3), pp. 97–100.
- Correia, V. M., Stephenson, T., & Judd, S. J. (1994). Characterisation of textile wastewaters—a review. *Environmental Technology*, 15(10), pp. 917–929.
- Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., & Vivani, R. (1998). New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds— Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1998 (10), pp. 1439–1446.
- Crepaldi, E. L., & Valim, J. B. (1998). Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21(3), pp. 300–311.

D

- DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- De Roy, A., & Besse, J. P. (1989). Conductivite ionique de composes de type hydrotalcite. *Solid State Ionics*, 35(1–2), pp. 35–43.
- De Roy, A., Besse, J. P., & Bondot, P. (1985). Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides Zn₂Cr(OH)₆X·nH₂O (x= anion) by xanes, exafs and X-ray diffraction. *Materials Research Bulletin*, 20(9), pp. 1091–1098.
- De Roy, André. (1998). Lamellar double hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311(1), pp.

173–193.

De Roy, Andre, Forano, C., El Malki, K., & Besse, J.-P. (1992). Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In *Expanded Clays and other microporous solids* (pp. 108–169). Springer.

Djebbi, M. A. (2017). *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales*. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France.

Dutta, P. K., & Puri, M. (1989). Anion exchange in lithium aluminate hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(1), pp. 376–381.

E

Elhalil, A., Elmoubarki, R., Farnane, M., Machrouhi, A., Mahjoubi, F. Z., Sadiq, M., Qourzal, S., Abdennouri, M., & Barka, N. (2019). Novel Ag-ZnO-La₂O₂CO₃ photocatalysts derived from the Layered Double Hydroxide structure with excellent photocatalytic performance for the degradation of pharmaceutical compounds. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(1), pp. 34–46.

Erickson, J. C., & Widmer, B. A. (1968). The vasopressor effect of indigo carmine. *Anesthesiology: The Journal of the American Society of Anesthesiologists*, 29 (1), pp. 188.

Ettlili, N. (2008). *Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

F

Feitknecht, W. von. (1942). Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen. *Helvetica Chimica Acta*, 25(3), pp. 555–569.

Fernández, J., Kiwi, J., Baeza, J., Freer, J., Lizama, C., & Mansilla, H. D. (2004). Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂: effect of the pH and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(3), pp. 205–211.

Fu, Y., Ning, F., Xu, S., An, H., Shao, M., & Wei, M. (2016). Terbium doped ZnCr-layered double hydroxides with largely enhanced visible light photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(10), pp. 3907–3913.

Fujishima, F. (1999). *TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. A Revolution in Cleaning Technology*. Ed. Tokyo Bkc.

G

Gilles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm/I theoretical. *Journal Colloid Interface Science*, 47, pp. 755.

Guenais, S. (2000). *Contribution de la catalyse hétérogène à la dénitrification d'effluents*

radioactifs par l'acide formique (aspects mécanistiques). Thèse de Doctorat, Montpellier 2.

Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J.-M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), pp. 27–36.

Gunawan, P., & Xu, R. (2009). Lanthanide-doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: efficient energy transfer between host and guest layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(39), pp. 17206–17214.

H

Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P.-C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), pp. 449–505.

Hartemann, P. (2004). Contamination des eaux en milieu professionnel. *EMC-Toxicologie-Pathologie*, 1(2), pp. 63–78.

Hashi, K., Kikkawa, S., & Koizumi, M. (1983). Preparation and properties of pyroaurite-like hydroxy minerals. *Clays and Clay Minerals*, 31(2), pp. 152–154.

Hasnat, M. A., Uddin, M. M., Samed, A. J. F., Alam, S. S., & Hossain, S. (2007). Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), pp. 471–477.

Herrmann, J.-M. (1995). Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, 24(1–2), pp. 157–164.

Herrmann, Jean-Marie. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), pp. 115–129.

Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3–4), pp. 225–243.

Hsueh, H.-B., & Chen, C.-Y. (2003a). Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites. *Polymer*, 44(18), pp. 5275–5283.

Hsueh, H.-B., & Chen, C.-Y. (2003b). Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites. *Polymer*, 44(4), pp. 1151–1161.

Huang, G., Chen, J., Wang, D., Sun, Y., Jiang, L., Yu, Y., Ma, S., & Kang, Y. (2016). Nb₂O₅/ZnAl-LDH composites and its calcined products for photocatalytic degradation of congo red under visible light irradiation. *Materials Letters*, 173, pp. 227–230.

Huchon, R. (2006). Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médiats"). Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard-Lyon 1.

I

Ikeda, K., Sannohe, Y., Araki, S., & Inutsuka, S. (1982). Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. *Endoscopy*, 14(04), pp. 119–123.

Inel, Y., & Ökte, A. N. (1996). Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96(1–3), pp. 175–180.

IRIS, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.

Itaya, K., Chang, H. C., & Uchida, I. (1987). Anion-exchanged clay (hydrotalcite-like compounds) modified electrodes. *Inorganic Chemistry*, 26(4), pp. 624–626.

Iyi, N., Kurashima, K., & Fujita, T. (2002). Orientation of an organic anion and second-staging structure in layered double-hydroxide intercalates. *Chemistry of Materials*, 14(2), pp. 583–589.

J

Jeffords, D. L., Lance, P. H., & Dewolf, W. C. (1977). Severe hypertensive reaction to indigo carmine. *Urology*, 9(2), pp. 180–181.

Jenkins, C. L. (1978). Textile dyes are potential hazards. *Journal of Environmental Health*, 40(5), pp. 256–263.

JORA, journal officiel de la république algérienne, exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006).

K

Kacha, S., Ouali, M., & Elmaleh, S. (1997). Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Revue Des Sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 10(2), pp. 233–248.

Kaneko, M., Ueno, H., Saito, R., & Nemoto, J. (2009). Highly efficient photoelectrocatalytic decomposition of biomass compounds using a nanoporous semiconductor photoanode and an O₂-reducing cathode with quantum efficiency over 100. *Catalysis Letters*, 131(1–2), pp. 184–188.

Kang, M. J., Chun, K. S., Rhee, S. W., & Do, Y. (1999). Comparison of Sorption Behavior of I- and TcO₄ on Mg/Al Layered Double Hydroxide. *Radiochimica Acta*, 85(1–2), pp. 57–64.

Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), pp. 1235–1243.

Kennedy, W. F., Wirjoatmadja, K., Akamatsu, T. J., & Bonica, J. J. (1968). Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine. *The Journal of Urology*, 100(6), pp. 775–778.

Khodam, F., Amani-Ghadim, H. R., Aber, S., Amani-Ghadim, A. R., & Ahadzadeh, I. (2018).

Neodymium doped mixed metal oxide derived from CoAl-layered double hydroxide: Considerable enhancement in visible light photocatalytic activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 68, pp. 311–324.

Klemkaite, K., Prosycevas, I., Taraskevicius, R., Khinsky, A., & Kareiva, A. (2011). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry*, 9(2), pp. 275–282.

L

Leroux, F., Adachi-Pagano, M., Intissar, M., Chauvière, S., Forano, C., & Besse, J.-P. (2001). Delamination and restacking of layered double hydroxides. Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), pp. 105–112.

Li, H., Li, J., Xu, C., Yang, P., Ng, D. H. L., Song, P., & Zuo, M. (2017). Hierarchically porous MoS₂/CoAl-LDH/HCF with synergistic adsorption-photocatalytic performance under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, pp. 852–862.

Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., & Sun, Y. (2013). Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 433, pp. 122–131.

Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), pp. 735–758.

M

Mackenzie, R. C. (1970). *Differential Thermal Analysis*. Ed. Mackenzie, R. C.

Malati, M. A. (1995). The photocatalysed removal of pollutants from water. *Environmental Technology*, 16(11), pp. 1093–1099.

Malato, S. (2002). *Solar detoxification*, chapitre 4. Edition de l'UNESCO.

Malherbe, F. (1997). *Synthese, caracterisation et application en catalyse heterogene de materiaux lamellaires de type hydrotalcite*. Thèse de Doctorat, Clermont-Ferrand 2.

Manasse, E. (1915). *Atti Soc Toscana Sc Nat. Proc Verb*, 24, p. 92.

Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue Des Sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), pp. 209–238.

Matthews, R. W. (1988). Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 111(2), pp. 264–272.

McKay, G. (1998). Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption*, 4(3–4), pp. 361–372.

- Mekaooussi, N. (2013). Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (Est algérien). Thèse de Doctorat. Université de Batna 1-Hadj Lakhder.
- Mekhalif, F. (2009). Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister. Université Skikda.
- Metahri, M. S. (2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi Ouzou. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- Miyata, S. (1975). The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$. *Clays and Clay Minerals*, 23(5), pp. 369–375.
- Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 31(4), pp. 305–311.
- Mousty, C., Kaftan, O., Prevot, V., & Forano, C. (2008). Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(2), pp. 442–448.
- Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006a). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO_2 -UV process. *Dyes and Pigments*, 68(2–3), pp. 133–142.
- Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006b). TiO_2 -UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), pp. 78–86.
- N**
- Nakayama, H., Eguchi, T., Nakamura, N., Yamaguchi, S., Danjyo, M., & Tsuchioka, M. (1997). Structural study of phosphate groups in layered metal phosphates by high-resolution solid-state ^{31}P NMR spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry*, 7(6), pp. 1063–1066.
- Ng, T. Y., Datta, T. D., & Kirimli, B. I. (1976). Reaction to indigo carmine. *The Journal of Urology*, 116(1), pp. 132–133.
- Nickel, E. H., & Clarke, R. M. (1976). Carrboydite, a hydrated sulfate of nickel and aluminum; a new mineral from Western Australia. *American Mineralogist*, 61(5–6), pp. 366–372.
- Nosaka, Y., & Fox, M. A. (1988). Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(7), pp. 1893–1897
- O**
- O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., & Delée, W. (1999). Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 74(11), pp. 1009–1018.

Ollis, D. F. (1985). Contaminant degradation in water. *Environmental Science & Technology*, 19(6), pp. 480–484.

Ollis, D. F. (2005). Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(6), pp. 2439–2444.

P

Patzko, A., Kun, R., Hornok, V., Dekany, I., Engelhardt, T., & Schall, N. (2005). Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 265, pp. 64–72.

Pérez-Ramírez, J., Abelló, S., & van der Pers, N. M. (2007). Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry–A European Journal*, 13(3), pp. 870–878.

Perrin Delhumeau, V. (2000). Elimination de pesticides sur charbon actif en grains(CAG): adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG. Thèse de Doctorat. Université de pointiers.

Playle, A. C., Gunning, S. R., & Llewellyn, A. F. (1974). The in vitro antacid and anti-pepsin activity of hydrotalcite. *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 49(9–10), p. 298.

R

Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), pp. 135–141.

Robinson, T., Chandran, B., & Nigam, P. (2002). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*, 36(11), pp. 2824–2830.

Rocha, J., Del Arco, M., Rives, V., & Ulibarri, M. A. (1999). Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 9(10), pp. 2499–2503.

Ross, G. J., & Kodama, H. (1967). Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 52(7–8), pp. 1036–1047.

Roy, A., Forano, C., Malki, K. El, & Besse, J. P. (1992). *Synthesis of Microporous Materials*, vol. 2: Expanded Clays and Other Microporous Systems. New York: Reinhold. Ed. Mario L. Ocelli & Harry Robson.

S

Sahoo, D. P., Nayak, S., Reddy, K. H., Martha, S., & Parida, K. (2018). Fabrication of a Co (OH) 2/ZnCr LDH “p–n” heterojunction photocatalyst with enhanced separation of charge carriers for efficient visible-light-driven H₂ and O₂ evolution. *Inorganic Chemistry*, 57(7), pp. 3840–3854.

- Scheinost, A. C., & Sparks, D. L. (2000). Formation of layered single-and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 223(2), pp. 167–178.
- Segni, R. (2005). Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+[\text{X}_{n/1/n} \cdot x\text{H}_2\text{O}]^-$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{et Sc}$ et $\text{X} = \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{V}_2\text{O}_7$ et SiO_3 .
- Serna, C. J., Rendon, J. L., & Iglesias, J. E. (1982). Crystal-chemical study of layered $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+ \text{X}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Clays and Clay Minerals*, 30(3), pp. 180–184.
- Spadaro, J. T., Isabelle, L., & Renganathan, V. (1994). Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environmental Science & Technology*, 28(7), pp. 1389–1393.
- Strickland, A. F., & Perkins, W. S. (1995). Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), pp. 11–15.
- Sun, L.-M., & Meunier, F. (2003). Adsorption: aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 2(J2730).

T

- Taghezout, F. (2014). Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Département Biologique, Laboratoire Réseau Surveillance Environnementale (CRSE), Mémoire Magister, Université d'Oran.
- Taylor, H. F. W. (1969). Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Mineralogical Magazine*, 37(287), pp. 338–342.
- Thiel, J. P., Chiang, C. K., & Poepelmeier, K. R. (1993). Structure of lithium aluminum hydroxide dihydrate ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_{7.2}\text{H}_2\text{O}$). *Chemistry of Materials*, 5(3), pp. 297–304.
- Thomassin, J.-H., & Touray, J.-C. (1982). L'hydrotalcite, un hydroxycarbonate transitoire précocement formé lors de l'interaction verre basaltique- eau de mer. *Bulletin de Minéralogie*, 105(3), pp. 312–319.
- Toraishi, T., Nagasaki, S., & Tanaka, S. (2002). Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3^{2-} - and NO_3^- -hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 22(1–2), pp. 17–23.
- Touati, S. (2013). Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Trillas, M., Peral, J., & Domenech, X. (1996). Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2, 4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Supported TiO_2 in a Flow System. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 67(3), pp. 237–242.

V

- Vandevivere, P. C., Bianchi, R., & Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of*

Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology, 72(4), pp. 289–302.

W

Wu, J., & Wang, T. (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35(4), pp. 1093–1099.

X

Xu, A.-W., Gao, Y., & Liu, H.-Q. (2002). The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 207(2), pp. 151–157.

Xu, S.-M., Pan, T., Dou, Y.-B., Yan, H., Zhang, S.-T., Ning, F.-Y., Shi, W.-Y., & Wei, M. (2015). Theoretical and experimental study on MIIMIII-layered double hydroxides as efficient photocatalysts toward oxygen evolution from water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(33), pp. 18823–18834.

Xu, Z. P., Zhang, J., Adebajo, M. O., Zhang, H., & Zhou, C. (2011). Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, 53(2), pp. 139–150.

Y

Yamazaki, S., Matsunaga, S., & Hori, K. (2001). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Water Research*, 35(4), pp. 1022–1028.

Yoshida, O., Harada, T., Miyagawa, M., & Kato, T. (1971). Bladder cancer in workers of the dyeing industry. *Igaku No Ayumi*, 79, pp. 421–422.

You, Y., Vance, G. F., & Zhao, H. (2001). Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 20(1–2), pp. 13–25.

Z

Ziane S., (2015), Etude des équilibres de co-adsorption de polluants par des solides dolomitiques, Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem (Algérie).

Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 3rd Edition, Wiley-VCH- Cambridge.

Chapitre II. Techniques expérimentales et caractérisation

Dans ce chapitre, nous donnons une description assez détaillée des équipements et des techniques utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des matériaux étudiés.

II.1 Présentation des techniques utilisées

Pour la caractérisation des produits, plusieurs techniques ont été utilisées à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-visible, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET) et la spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis DRS.

II.1.1 Caractérisation par diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX ou en anglais XRD pour X Ray Diffraction) permet de déterminer la structure des phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituants.

Le principe consiste à irradier le cristal par un faisceau de rayons X et à mesurer, à l'aide d'un capteur, l'intensité des rayons X émis après la diffusion selon l'orientation dans l'espace (Figure II.2). Ce phénomène porte le nom de diffraction et le graphe obtenu est appelé un diffractogramme. Cette technique physico-chimique permet de différencier des composés de la même composition chimique brute mais avec formes cristallines différentes.

La mesure DRX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Mini Flex600 (Figure II.1) ; les rayons-X sont produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde de 1.5418 Å et d'une tension d'accélération de 40kV avec un courant de 15 mA. Le balayage est effectué entre $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$, avec un pas de déplacement de 0.02° .



Figure II.1. Photographie du diffractomètre modèle Rigaku Mini Flex600.

L'intensité du signal diffracté est mesurée à l'aide d'un capteur à scintillations, pour chaque angle d'incidence du faisceau X. La diffraction de faisceau, de longueur d'onde λ , se manifeste par un pic d'intensité correspondant à un angle θ relié par la loi de Bragg (Barraud, 1960).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{Equation (II.1)}$$

Où :

λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayon X incident ;

d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérés dans le cristal) ;

θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon.

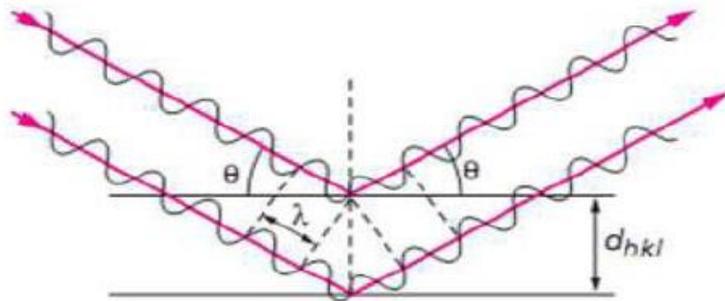


Figure II.2 Schéma représente l'application de la loi de Bragg.

Le test de DRX permet de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en θ correspondent directement à une distance cristalline. Ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux.

II.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est l'un des outils spectroscopiques utilisés dans la caractérisation des molécules notamment les liaisons entre atomes et leur mode de vibration (Chabanel & Gressier, 1991). Elle permet l'identification d'un certain nombre de groupements fonctionnels caractéristiques des argiles. Leur présence ou leur absence renseigne sur la pureté du matériau.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présentés sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié situé en nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration que nous avons examiné. Les bandes du spectre obtenues correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre, tout se faisant à pression atmosphérique.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IRAffinity-1S (Figure II.3).



Figure II.3. Appareil de spectroscopie FT-IR.

II.1.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Cette analyse est basée sur l'étude du changement d'absorption du rayonnement par l'échantillon en fonction de la variation de la concentration de la solution.

L'absorption du rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200nm et 800nm conduit à une transition d'une orbitale de liaison à une autre (Christian, 2005).

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit A_λ l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde λ comme suit :

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{Equation (II.2)}$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{C'est-à-dire que} \quad A = -\log T \quad \text{Equation (II.3)}$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité ; elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$Abs = \xi \cdot l \cdot C \quad \text{Equation (II.4)}$$

Abs est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;

C (mol/l) est la concentration molaire de l'espèce absorbante ;

l (cm) est la longueur du trajet optique ;

ϵ (mol⁻¹.l.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution.

Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.

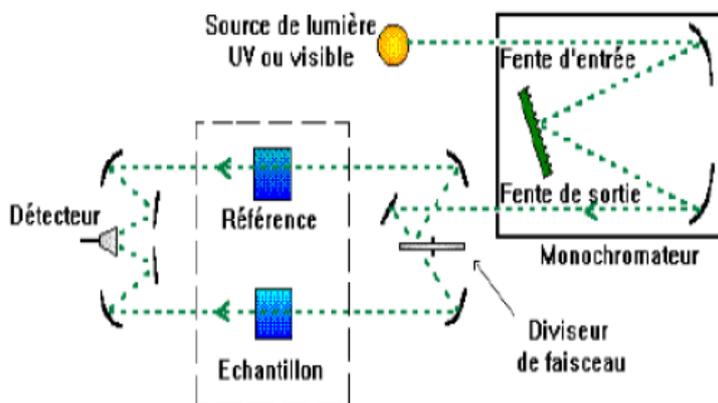


Figure II.4. Représentation schématique du spectrophotomètre.

L'appareil UV-Visible disponible dans notre laboratoire (Figure II.5) est équipé d'un logiciel qui nous permet de faire un balayage en longueurs d'onde et /ou de travailler à une

longueur d'onde donnée. Comme il nous permet aussi de mesurer la transmittance ou l'absorbance de la lumière à travers l'échantillon.

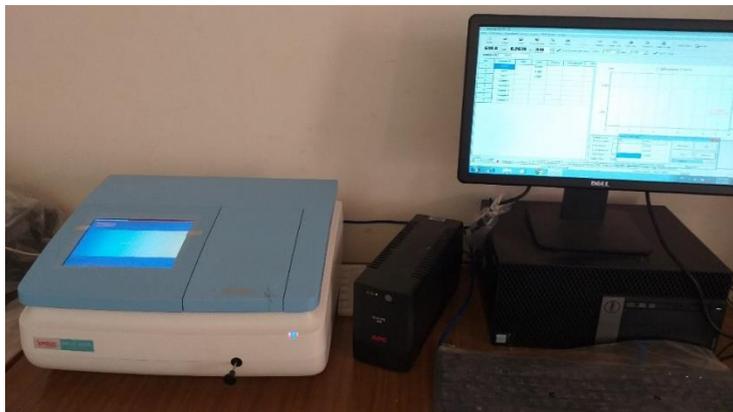


Figure II.5. Photographie du dispositif expérimental UV-visible.

II.1.4 Analyse thermique TG/DSC

L'analyse thermique est définie comme l'ensemble des méthodes se basant sur les changements de propriétés chimiques ou physiques suite à une variation de température dans une atmosphère contrôlée. La technique d'analyse thermique utilisée dans ce travail combine les deux principaux systèmes utilisés dans ce domaine : l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TG).

II.1.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle en anglais (Differential Scanning Calorimetry «DSC») est une technique conçue pour déterminer les enthalpies des phénomènes thermiques tels que les changements d'état physique ou les réactions chimiques en mesurant le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon du matériau et une référence inerte à la même température. La DSC se compose d'un four à l'intérieur duquel sont disposés deux cellules identiques placées sur un même support présentant une grande conductivité thermique. Deux thermocouples, placés respectivement sous chaque cellule, permettent de déterminer les flux de chaleur nécessaires pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement. L'enthalpie de changement d'état se traduit dans un thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation).

II.1.4.2 L'analyse thermogravimétrique (TG)

La thermogravimétrie permet la mesure des variations de masse d'un échantillon au cours de l'augmentation de la température. En effet, le matériau sera calciné dans une thermobalance

de façon contrôlée permettant ainsi de mesurer les pertes de masse dues à la composition thermique de l'échantillon. Le graphe de la masse absolue ou relative en fonction de la température est appelé thermogramme ou courbe de décomposition thermique.

Les hydroxydes doubles lamellaires utilisées dans ce travail ont été caractérisés à l'aide d'un calorimètre thermogravimétrique à balayage différentiel LINSEIS.STA.PT 1600.ATG-DSC (Figure II.6) dans la plage de température comprise entre 25 et 1200 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C min⁻¹ dans l'air.

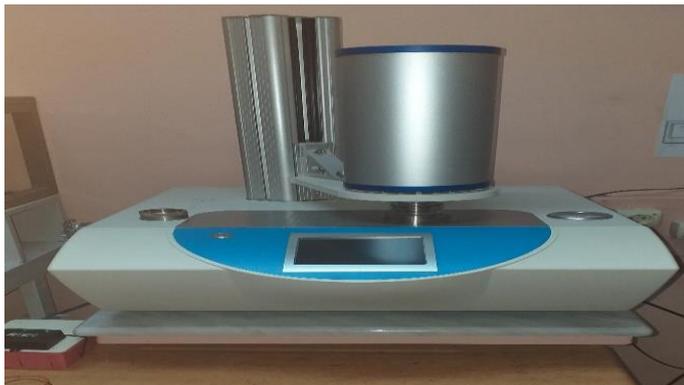


Figure II.6. Présentation de l'appareillage TG/DSC.

II.1.5 Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET)

La technique d'adsorption-désorption d'azote permet d'obtenir des informations précieuses à propos de la texture des solides poreux. L'allure des courbes isothermes obtenues lors de l'analyse nous renseigne sur le type de matériau analysé (micro-, méso- ou macroporeux), tandis que l'exploitation mathématique des données permet d'évaluer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et la distribution de leurs tailles.

L'adsorption d'azote a été effectuée à (77,4 K) après dégazage de l'échantillon sous vide en faisant circuler de l'azote pendant une nuit à 100 °C, à travers l'utilisation de l'appareil Quantachrome Instruments Nova 1000e surface analyzer (Figure II.7).



Figure II.7. Photographie du dispositif expérimental de l'analyse d'adsorption-désorption d'azote (BET).

a. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat–adsorbant) ; cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d’une monocouche complète.

➤ **Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T.)**

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l’équation suivante :

$$V = V_m \frac{C \cdot p}{(p_0 - p) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Equation (II.5)}$$

Où

V : le volume de gaz adsorbé à la pression p d’équilibre ;

V_m : le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche ;

p_0 : est la pression de saturation du gaz à la température de travail ;

C : constante liée à la chaleur d’adsorption (Q_a) et à la chaleur de condensation (Q_c).

Cette équation n’est utilisée en pratique que sous sa forme modifiée :

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Equation (II.6)}$$

$$\frac{1}{V \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \cdot C} \left(\frac{1 - \frac{p}{p_0}}{\frac{p}{p_0}} \right) \quad \text{Equation (II.7)}$$

Cette équation correspond à l’expression mathématique d’une droite : $y = a x + b$, où x est la pression relative p/p_0 . La valeur de V_m , qui est l’inverse de la somme de l’ordonnée à l’origine et du coefficient angulaire de la droite, peut alors être facilement déduite :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad \text{Equation (II.8)}$$

La valeur de V_m permet d’accéder à la surface spécifique du matériau étudié, S_{BET} .

V_m est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir une surface d’une monocouche, la surface spécifique s’exprime, quant à elle, comme étant la surface occupée par une molécule de gaz, multipliée par le nombre de molécules contenues dans la monocouche :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot A_m \quad \text{Equation (II.9)}$$

Où :

S_{BET} : surface spécifique du matériau (m^2/g) ;

n : le nombre de moles de gaz formant la monocouche, égal à V_m/V_{STP} (où $V_{STP} = 22,4$ l/mole) ;

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ mole⁻¹) ;

A_m est la surface de section d'une molécule de gaz ($16,2 \cdot 10^{-20}$ m² dans le cas de l'azote à 77K).

L'équation BET ne peut s'appliquer que pour des intervalles réduits de pressions relatives (entre 0,05 à 0,35) ; en effet, à très faibles pressions, la formation d'une monocouche ne se réalise pas de manière complète, tandis que pour de fortes pressions, les molécules adsorbées interagissent les unes avec les autres et le phénomène de condensation capillaire se produit.

b. Caractérisation par la méthode BJH

En réalité, la taille des pores est variable et possède une certaine distribution, exprimée analytiquement par la dérivée de cette fonction : $dV/dR = f(r)$. La méthode de calcul numérique la plus couramment utilisée dans l'établissement de ce type de courbes est connue sous le nom BJH, proposée par Barrett, Joyner et Halenda (Barrett et al., 1951). Elle se base sur la relation existante entre le rayon des canaux du matériau et la surface interne du matériau et elle utilise l'isotherme de désorption comme une suite d'étapes où la pression relative chute d'une même quantité à chaque pas. Un processus itératif est appliqué pour toute la branche de désorption où prend place la condensation capillaire. Cette méthode suppose des pores ouverts des deux côtés et de forme cylindrique.

II.1.6 Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis DRS

La spectroscopie UV-Vis DRS mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, exprimé en pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de **Kubelka-Munk** selon l'expression :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equation (II.10)}$$

Où α est le coefficient d'absorption. Pour une transition électronique directe, la bande interdite peut être obtenue à partir de α par la relation de Tauc-Mott (TM).

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equation (II.11)}$$

Où, h est la constante de Planck, ν la fréquence de photon et B est une constante.

L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons des échantillons et de calculer leur gap optique. Dans cette étude, La mesure UV-Vis DRS est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-750 (Figure II.8).

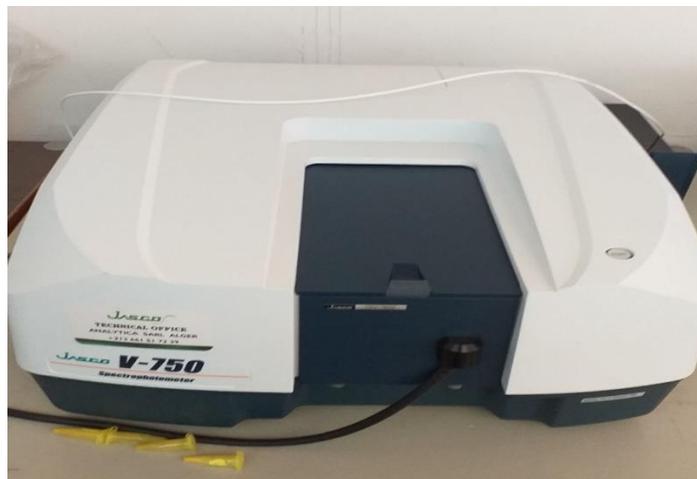


Figure II.8. Appareil pour la spectroscopie UV-Vis DRS.

II.2 Synthèses des phases [Zn-M-CO₃] avec (M=Fe, Cr ou Al)

Nous présentons ici la synthèse et la caractérisation des phases HDL carbonatés à base de zinc-M avec (M= Fe, Cr ou Al). Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour la préparation des phases HDL (Cavani et al., 1991; Sandí, 2005) ; cependant, il apparait que la coprécipitation à pH constant (Alzamora et al., 1981; Armor et al., 1996) soit une technique bien adaptée, c'est celle que nous avons retenue pour nos travaux de synthèse.

Nous détaillons le protocole de synthèse des phases [Zn-M-CO₃] avec (M=Fe, Cr ou Al) ; une comparaison des résultats pour les trois matrices, qui se diffèrent par la nature du cation trivalent sera également discutée.

II.2.1 Préparation des phases [Zn-Cr-CO₃] et [Zn-Al-CO₃]

Les phases d'HDL "carbonatées" [Zn-Cr-CO₃] et [Zn-Al-CO₃] sont obtenues par coprécipitation directe à pH constant (Bharali et al., 2004; Hamouda et al., 2018). En règle générale, 0.05 mole de NaOH (Biochem, 97%) et 0.1 mole de Na₂CO₃ (Biochem, 99.8%) ont été dissoutes dans 50 mL d'eau distillée dans laquelle 50 mL d'un mélange de solution contenant 0.1 mole de Zn(NO₃)₂.6H₂O (Biochem, 98.5%) et (0.05 mole de Cr(NO₃)₃.9H₂O (Biochem, 99%) (ou Al (NO₃)₃.9H₂O)) (Biochem, 99%) tout en gardant toujours le rapport molaire : R=Zn/Cr= Zn/Al = 2 ; toutes les pesées de masses ont été effectuées avec une précision allant jusqu'à 0.1 g à l'aide d'un balance analytique de laboratoire.

La précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents est provoquée par leur addition goutte à goutte dans la solution alcaline sous une agitation vigoureuse et à

température ambiante. Pendant la synthèse, la valeur de pH a été maintenue constante à 10 à l'aide d'un pH-mètre Hanna en ajoutant des quantités appropriées de solution de soude NaOH (1M). Les suspensions résultantes ont été vieilles dans une étuve à 70 °C pendant 15 h. Après refroidissement jusqu'à température ambiante ; les suspensions ont été centrifugées à l'aide de centrifugeuse puis lavées en utilisant de l'eau distillée au moins huit fois pour éliminer les ions libres qui se forment lors de la réaction de synthèse. Ensuite, les matériaux sont séchés à 80 °C pendant une nuit ; les produits obtenus sous forme d'un solide de couleur bleue grisâtre pour la phase [Zn-Cr-CO₃] et blanc pour la phase [Zn-Al-CO₃], sont broyés à l'aide d'un mortier en agate pour être finalement caractérisés.

II.2.2 Préparation de la phase [Zn-Fe-CO₃]

La préparation de la phase [Zn^(II)-Fe^(III).HDL] en utilisant soit Fe^(II) soit Fe^(III) sous atmosphère d'azote a été rapportée par (Morimoto et al., 2015). Le produit dérivé de la synthèse utilisant Fe^(II) s'est avéré passer à une phase d'hydroxydes doubles lamellaire de [Zn-Fe^(III).HDL] après un processus d'oxydation du fer. En revanche, le produit obtenu avec Fe^(III) ne contenait pas la phase d'hydroxyde double lamellaire, mais était plutôt constitué de simonkolleite (Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O) et d'oxyde ferrique hydraté.

La préparation de la phase d'HDL [Zn-Fe-SO₄] à l'aide de Fe^(II) a été également rapportée par (Meng et al., 2004). Nous avons utilisé une modification de cette méthode pour préparer [Zn-Fe^(III)-CO₃] par coprécipitation à pH constant à l'air, des solutions aqueuse (50 mL) contenant ZnCl₂ (Biochem) et FeCl₂.H₂O (Biochem.) (avec les rapport molaire Zn : Fe = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1 et une concentration totale d'ions métalliques de 1 mol. L⁻¹) ont été lentement ajoutée goutte à goutte à 50 ml d'eau distillée avec addition simultanée d'une solution de NaOH 1.25 M sous agitation vigoureuse à température ambiante. Pendant la réaction de coprécipitation, le pH du mélange réactionnel a été maintenu à une valeur constante de 7 jusqu'à formation d'un gel dense de couleur bleu turquoise, ce dernier est mis dans flacon hermétique en vue d'un vieillissement à 40 °C pendant 24 h, les solutions du gels obtenues sont ensuite centrifugées et lavées soigneusement avec de l'eau distillée et séchées à 60 °C pendant 24 h, donnant des solides de couleurs jaune pâle varient selon la teneur en fer.

II.2.3 Caractérisations des matériaux synthétisés

II.2.3.1 Analyse des diffractogrammes de diffraction des rayons X

Les structures des HDL carbonatés, [Zn-Fe-CO₃], [Zn-Cr-CO₃] et [Zn-Al -CO₃] ont été confirmées par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes (Figures.II.9, II.10,

II.11) montrent des pics de diffraction caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire (Cavani et al., 1991). En effet, cette caractéristique montre l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées et leur positions angulaires (2θ) donnent directement accès aux distances interlamellaires $d_{(hkl)}$ tels que $[d_{(hkl)} = d_{(003)} = 2d_{(006)}]$, et par conséquent d'en déduire le paramètre de la maille hexagonale $c(\text{Å}) = 3.d_{(003)}$. Les valeurs obtenues sont similaires à celles trouvées dans la littérature (Motlagh et al., 2019 ; Mohapatra & Parida, 2012 & Hamouda et al., n.d.).

L'identification des phases HDL, à partir de leur diagramme DRX se fait par comparaison avec les fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (JCPDS, 1977).

Dans la série des raies de type (hk0), la raie (110) est la seule facilement observable sur les diffractogrammes et sa position angulaire permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, et permet le calcul du paramètre de maille $a(\text{Å})=2.d_{(110)}$ qui représente la distance cation-cation.

➤ La phase [Zn-Fe-CO₃] à différents rapports molaires R=Zn/Fe

La figure (II.9) donne l'allure des diffractogrammes correspondants à l'argile anionique carbonatée [Zn-Fe-CO₃] avec les rapports molaires R= Zn /Fe = 1:1 ; 2:1 ; 3:1 ; 4:1 ; 5:1. Les diffractogrammes sont translattés verticalement et horizontalement pour plus de clarté (Figure III.9.B).

L'allure générale des diffractogrammes est typique des matériaux de type argile anionique (ou hydrotalcite) (Motlagh et al., 2019). Ces diffractogrammes présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs 2θ plus élevées.

Le premier pic situé à l'environ de $2\theta = 11,35^\circ$ (R=1) ; $11,58^\circ$ (R = 2) ; $11,50^\circ$ (R = 3) ; $11,15$ et $11,22^\circ$ (R = 4 et 5 respectivement) correspondent à la valeur de l'espace interlamellaire $d_{(003)} = 7.78\text{Å}$ (R=1), 7.63Å (R=2), 7.68Å (R=3), 7.92Å (R=4), 7.88Å (R=5) ; par ailleurs, on peut bien distinguer l'identité de l'intensité des deux premiers pics d'indexation (003) et (006) pour chacun des matériaux aux différents rapports molaires R=Zn/Fe et ceci peut être expliqué par une meilleure cristallisation.

La pureté diminue avec l'augmentation du rapport molaire de 1 à 5 ; par ailleurs, on peut bien distinguer, sur les diffractogrammes l'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydrotalcites. Ces derniers augmentent d'intensités avec l'augmentation du rapport molaire ; ceci est probablement dû à l'apparition de d'autres phases ou bien à l'oxydation non complète

du fer (II) lors de la synthèse. En comparant les données expérimentales avec les tables JCPDS, on a pu attribuer ces pics à la phase $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 29-0712), ou à la phase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 07-0155).

Des réflexions d'intensité faible montrent la présence de traces du ZnO situées aux valeurs d'angles : $2\theta = 33.22^\circ$ (R=1) ; 33.30° (R=2) ; 34.07° (R=3) ; 33.73° (R=4) et 32.81° (R=5), et sont attribués à l'oxyde de zinc représenté par le fichier (JCPDS 03-065-2880). Notons que ces réflexions diminuent d'intensité ou disparaissent complètement en fonction de la diminution du rapport molaire (Zn/Fe).

La raie (110) est observable sur les diffractogrammes à $2\theta = 60^\circ$ avec $d_{110} = 1,56 \text{ \AA}$. Cette réflexion dépend de la nature des cations métalliques ainsi que de l'arrangement de ces derniers dans les feuillets brucitiques ou du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent. Cette distance permettra de calculer le paramètre de la maille unitaire $a(\text{\AA})$, avec $a(\text{\AA}) = 2 \cdot d_{(110)}$; ce dernier représentant la distance cation-cation. Le paramètre $c(\text{\AA})$ de la maille hexagonale est égal à trois fois la valeur de $d_{(003)}$, soit $c(\text{\AA}) = 3 \cdot d_{(003)}$. Le tableau II.1 regroupe les valeurs des paramètres de maille expérimentaux :

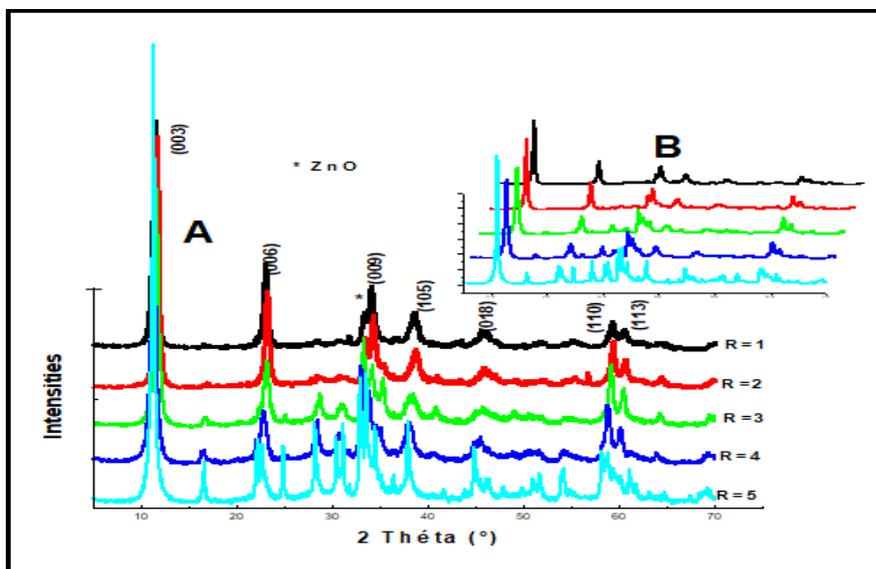


Figure II.9. Diffractogrammes des RX de la phase $[\text{Zn-Fe-CO}_3]$ avec (R= 1, 2, 3, 4, 5).

Tableau II.1. Paramètres de maille pour [Zn-Fe-CO₃] aux différents rapports molaires
R=Zn/Fe

Zn-Fe-CO ₃	2θ (°)	d ₍₀₀₃₎ (Å)	d ₍₀₀₆₎ (Å)	d ₍₁₁₀₎ (Å)	c (Å)	a (Å)
R=1	11.35	7.78	3.88	1.56	23.34	3.12
R=2	11.58	7.63	3.85	1.55	22.89	3.10
R=3	11.50	7.68	3.86	1.56	23.04	3.12
R=4	11.15	7.92	3.89	1.56	23.76	3.12
R=5	11.21	7.88	3.93	1.55	23.64	3.10

A l'examen des résultats de l'analyse, le diffractogramme du matériau [Zn-Fe-CO₃] avec le rapport molaire R=1 présente une bien meilleure pureté, ce matériau sera choisi pour la suite de notre travail.

➤ **La phase [Zn-Cr-CO₃] avec le rapport molaire R=2**

Le diffractogramme de la phase citée (Figure II.10) montre les réflexions typiques de la phase [Zn-Cr-CO₃] (R=2), en particulier, les pics aux distances $d_{(003)} = 7.66 \text{ \AA}$, $d_{(006)} = 3.82 \text{ \AA}$ correspondants aux réflexions (003), (006) (Mohapatra & Parida, 2012), respectivement. Leurs positions (2θ) donnent les valeurs de $d_{(hkl)}$ avec $[d_{(003)}=2.d_{(006)}]$. Le paramètre de maille hexagonale c(Å) peut être ainsi estimé avec $c(\text{Å})=3.d_{(003)}=22.98 \text{ \AA}$, paramètre comparable avec celui des HDL contenant les ions carbonates CO₃²⁻ dans la couche intercalaire (Reichle, 1986; Trifirò & Vaccari, 1991).

La valeur à $2\theta=59.53^\circ$ correspond à la raie (110) et sa position permet le calcul du paramètre $a(\text{Å})=2d_{(110)}$ qui représente la distance cation-cation (Xu et al., 2001).

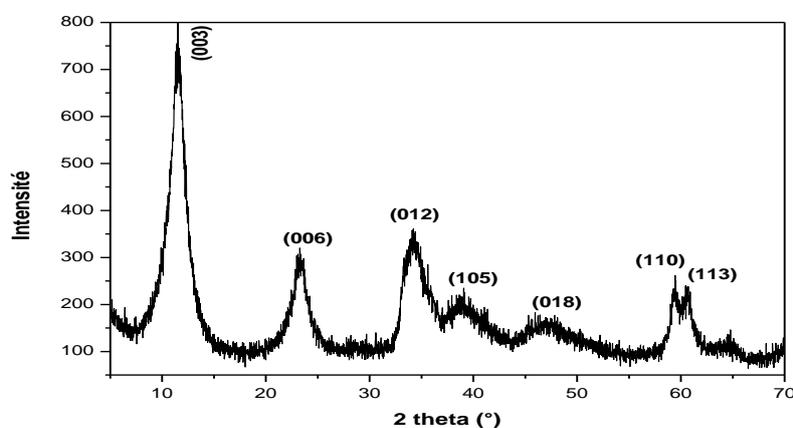


Figure II.10. Diffractogramme des RX de la phase [Zn-Cr-CO₃] (R=2).

Tableau.II.2. Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$.

d_{hkl}	2θ	(h k l)
7.664	11.536	(003)
3.823	23.248	(006)
2.560	34.243	(012)
2.311	38.932	(015)
1.919	47.316	(018)
1.551	59.53	(110)

➤ **La phase $[\text{Zn-Al-CO}_3]$ avec le rapport molaire $R=2$**

Le diffractogramme de la poudre de $[\text{Zn-Al-CO}_3]$ est représenté sur la figure (II.11) ; tous les pics de diffraction sont en bon accord avec la structure d'hydroxyde double lamellaire (Hamouda et al., n.d.). Ils présentent des réflexions nettes et symétriques (003) et (006) aux faibles valeurs de 2θ et des réflexions moins intenses et asymétriques pour (101), (012), (015), (018), (110) et (113) à haute valeurs de 2θ . Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau II.3.

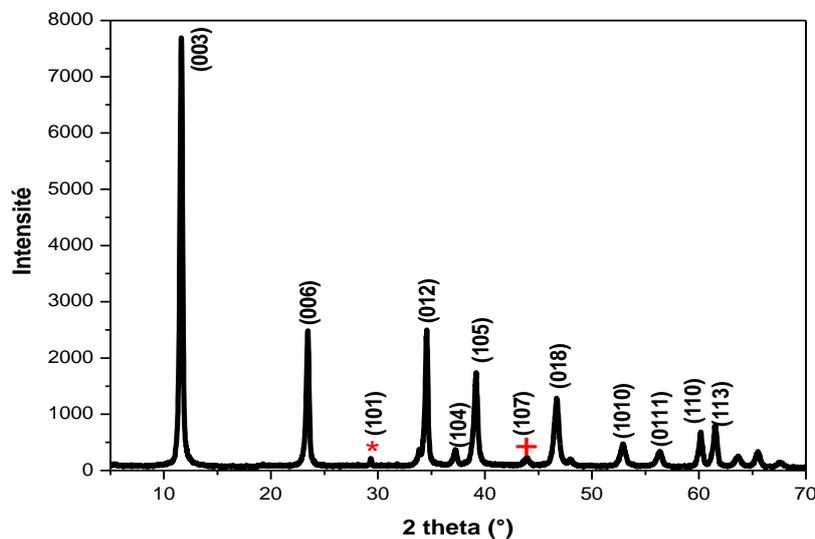
**Figure II.11.** Diffractogramme des RX de la phase $[\text{Zn-Al-CO}_3]$ ($R=2$).

Tableau.II.3. Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans [Zn-Al-CO₃].

d_{hkl}	2θ	(h k l)
7.520	11,640	(0 0 3)
3.800	23,391	(0 0 6)
2.644	33,876	(1 0 1)
2.593	34,563	(0 1 2)
2.412	37,248	(1 0 4)
2.299	39,252	(0 1 5)
2.062	43,871	(1 0 7)
1.946	46,636	(0 1 8)
1.732	52,814	(1 0 10)
1.636	56,178	(0 1 11)
1.538	60,111	(1 1 0)
1.507	61,480	(1 1 3)
1.464	63,492	(1 0 13)
1.425	65,443	(1 1 6)

Tableau II.4. Paramètres de maille et distances inter lamellaires de Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).

Echantillon	a (Å)	c (Å)	d (Å)
[Zn-Al-CO₃]	3.06	22.56	7.52
[Zn-Cr-CO₃]	3.10	22.98	7.66
[Zn-Fe-CO₃] (R=1)	3.12	23.34	7.78

Une comparaison des paramètres obtenus pour chacune des phases [Zn-Fe-CO₃], [Zn-Al-CO₃] et [Zn-Cr-CO₃] sont présentés dans (Tableau II.4) ; et les résultats montrent une nette différence dans la valeur du paramètre de maille « a(Å) » de [Zn-Fe-CO₃] qui était (3.12 Å) supérieur à (3.10 Å) de [Zn-Cr-CO₃] et (3.06 Å) de [Zn-Al-CO₃]. Cette diminution peut être expliquée par la différence des rayons ioniques qui décroissent dans l'ordre suivant : Zn⁺² > Fe⁺³ (0,645 Å) > Cr⁺³ (0,615 Å) > Al⁺³ (0,53 Å) (Shannon, 1976). La même tendance a été observée dans le paramètre « c » qui était plus grand dans la phase [Zn-Fe-CO₃] (23.34 Å) par rapport à [Zn-Cr-CO₃] (22.98 Å) puis dans [Zn-Al-CO₃] (22.56 Å). La diminution progressive des

distances interlamellaires dans nos échantillons peut être liée à la densité de charge de la couche d'hydroxyde, à la taille et à l'orientation des anions carbonates des couches intercalaires.

II.2.3.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

➤ La phase [Zn-Fe-CO₃] aux différents rapports molaires R=Zn/Fe

Les spectres IR du [Zn-Fe-CO₃] aux différents rapports molaires ont la même allure et sont typiques aux spectres des hydrotaalcites (Miyata & Kumura, 1973).

La figure II.12 représente le spectre IR du [Zn-Fe-CO₃] avec les rapports molaires variant de 1 à 5 ; ils présentent une bande d'absorption large et intense au environ 3445 cm⁻¹ caractéristique de la vibration de valence des groupements hydroxyles libres ou à ceux des molécules d'eau inter lamellaires liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes (Morimoto et al., 2015). À 1624 cm⁻¹ apparaît une autre bande d'absorption associées à la déformation des molécules d'eau. Deux autres bandes à 1392 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ sont assignées au mode de vibration des carbonates libres qui se démarque le plus dans le rapport molaire 3 à 5. Les bandes de vibration à des fréquences faibles (en dessous de 1000 cm⁻¹) sont attribuées aux liaisons métal-oxygène-métal formant les couches du matériau lamellaire. La bande faible à 920 cm⁻¹ est assignée à la présence des groupes hydroxyles qui se démarque le plus avec l'augmentation dans le rapport molaire de 2 à 5.

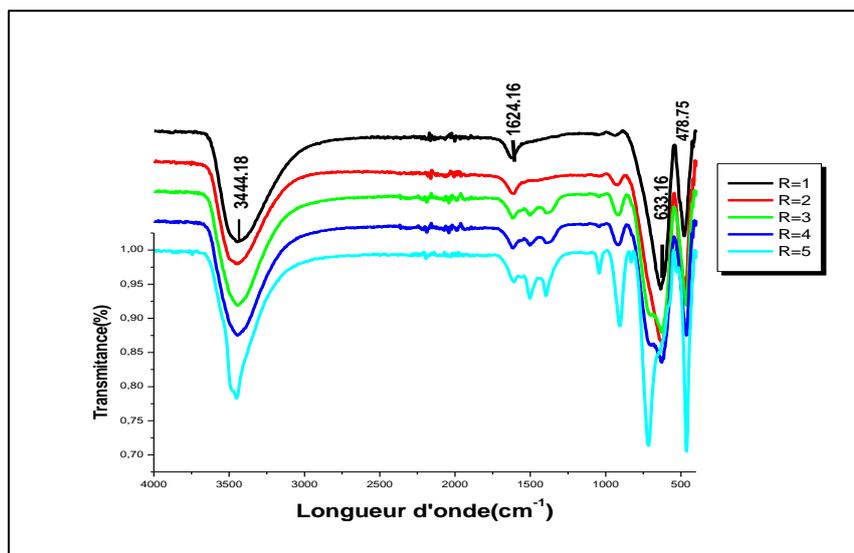


Figure II.12. Spectre IR de l'argile anionique Zn-Fe-CO₃ à différentes rapports molaires R=Zn/Fe

➤ **La phase [Zn-M-HDL] avec (M=Fe, Cr ou Al)**

Les spectres IR des phases [Zn-Fe-HDL] (R=1), [Zn-Cr-HDL] et [Zn-Al-HDL] sont représentés sur la figure II.13, et sont typiques de ceux des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) contenant des anions carbonates intercalés et sont ainsi conformes aux résultats rapportés dans la littérature qui traite des hydrotalcites (Fatima Zahra Mahjoubi et al., 2017; K. M. Parida & Mohapatra, 2012; K. Parida & Mohapatra, 2012). Nous constatons que l'ensemble des spectres obtenus laissent apparaître les mêmes types de bandes de vibration caractéristiques des HDL.

Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- Une bande large et intense apparaît entre 3250 et 3500 cm^{-1} pour les trois phases, correspondants à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre (OH) dans les feuillet ($\text{Zn-M}^{+3}\text{-OH}$) ou (Zn-OH) ou à celle des molécules d'eau inter-lamellaires liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes (Fatima Zahra Mahjoubi et al., 2017).
- De la même manière, une autre bande apparaît aux environs de 1600-1650 cm^{-1} qui peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées (Cavani et al., 1991), centrée à 1642 et 1624 cm^{-1} pour les phases [Zn-Cr-CO₃], [Zn-Fe-CO₃] respectivement et n'apparaît pas dans le cas de [Zn-Al-CO₃].
- Une bande plutôt fine apparaît à 1356 et 1359 cm^{-1} pour [Zn-Cr-CO₃] et [Zn-Al-CO₃] respectivement due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonates des couches intercalaires (CO₃²⁻), et elle semble faible autour 1392 cm^{-1} pour [Zn-Fe-CO₃] (Fatima Zahra Mahjoubi et al., 2017; Mohapatra & Parida, 2012; Walton, 2003). On peut citer une autre bande plus intense due également au mode de vibration des ions carbonates et qui apparaît vers 790 cm^{-1} , 633 cm^{-1} et 800 cm^{-1} pour [Zn-Cr-CO₃], [Zn-Fe-CO₃] et [Zn-Al-CO₃] respectivement.
- La bande apparaissant à 1483 cm^{-1} pour la phase [Zn-Cr-CO₃] est assignée au mode de vibration des carbonates libres.
- Aux valeurs inférieures à 800 cm^{-1} , les bandes représentent les vibrations propres au feuillet ou aux vibrations de réseau ; nous distinguons les 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) (Fatima Zahra Mahjoubi et al., 2017; Mohapatra & Parida, 2012; Walton, 2003).

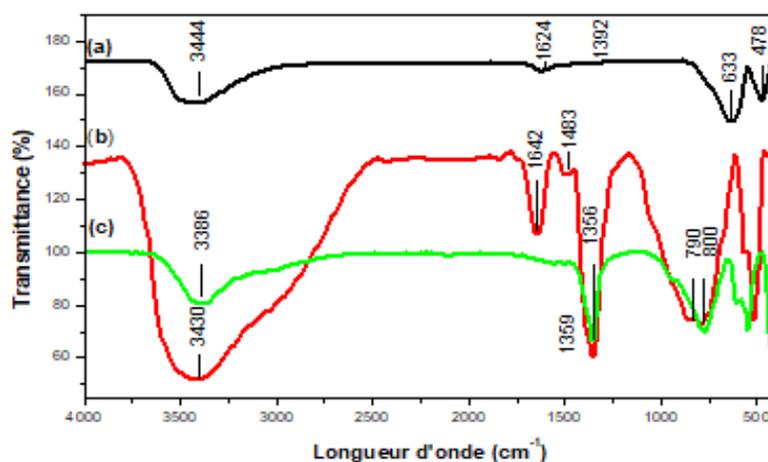


Figure II.13. Spectres IR des phases Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr, Al) : (a)=Zn-Fe-CO₃ ;
(b)=Zn-Cr-CO₃ ; (c)=Zn-Al-CO₃

II.2.3.3 Analyse texturale : méthode BET

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Zn-M-HDL avec (M=Fe, Cr, Al) sont présentées sur la figure II.14 ; les matériaux ont été préalablement dégazé à 100°C durant toute une nuit. Les propriétés texturales du matériau (surface spécifique et volume poreux) seront obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET : théorie de Brunauer, Emmett et Teller) (Brunauer, 1943). La valeur de la taille de pores sera, quant à elle, estimée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951).

Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Zn-M-HDL avec (M=Fe, Cr, Al) synthétisés sont de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux (Figure II.14.A). La désorption a commencé immédiatement après la fin de l'adsorption (Figure II.14.A) qui montre une boucle d'hystérésis H3 dans la région moyenne et haute pression de la courbe, une grande absorption d'azote est observée près de la pression de saturation (Figure II.14.A(b)), mettant en évidence une adsorption multicouche et impliquant la présence de méso-pores (Wang et al., 2004). Les légers changements dans les boucles d'hystérésis ont été observés pour nos échantillons, en raison de la nature du cation trivalent, ces changements sont liés à la forme et à l'homogénéité de la taille des pores. Les valeurs des pores variant entre 2 nm et 50 nm de diamètre, indiquent une structure mésoporeuse de ces échantillons. L'échantillon Zn-Fe-HDL, dont les caractéristiques texturales sont données dans le tableau II.5, semble avoir les meilleures propriétés d'adsorption. Il présente une surface spécifique élevée d'environ 52,24 m².g⁻¹ et un grand volume poreux d'environ 0,071 cm³.g⁻¹.

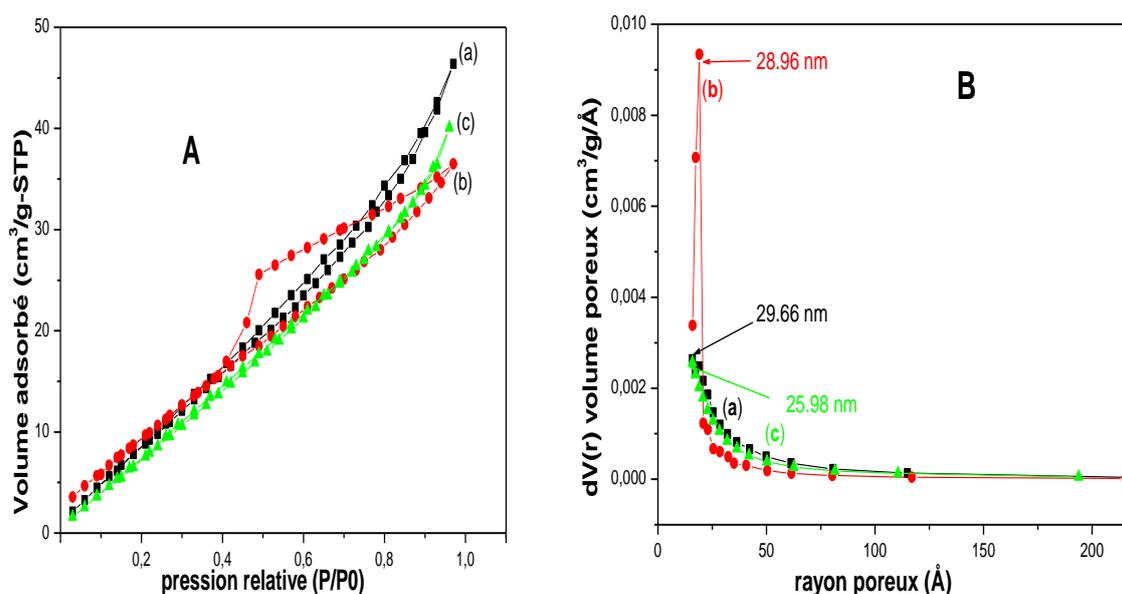


Figure II.14. (A) Isothermes d'adsorption-désorption N₂ et (B) Distribution de la taille des pores de [Zn-M-CO₃] avec (M=Fe, Cr, Al) :
 (a) =Zn-Fe-CO₃ ; (b) =Zn-Cr-CO₃ ; (c) = Zn-Al-CO₃

Tableau II.5. Propriétés texturales du [Zn-M-CO₃] avec (M=Fe, Cr, Al).

Échantillon	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
Zn-Al-CO ₃	49.99	0.061	25.98
Zn-Cr-CO ₃	46.70	0.056	28.96
Zn-Fe-CO ₃	52.24	0.071	29.66

II.2.3.4 Analyses thermogravimétriques

Sur les graphes enregistrés (Figure II.15), nous reportons, pour ces matériaux, à la fois la courbe de perte de masse (TG) et celle de la courbe (DSC) en fonction de la température afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications des caractéristiques des matériaux analysés.

D'une manière générale, l'évolution massique des phases HDL en fonction de la température est caractérisée par deux étapes de pertes de masse dans la courbe de TG (Pesic et al., 1992; Roelofs et al., 2002):

- 1- La première, endothermique, se produisant aux faibles températures (50-200°C) correspond à la perte des molécules d'eau adsorbées à la surface et celles présentes dans

l'espace inter lamellaire. Cette évaporation de l'eau s'effectue sans effondrement de la structure du matériau. Cette étape est réversible.

- 2- La seconde perte de masse se manifeste à des températures plus élevées (entre 300 et 500°C). Elle est due à la perte des hydroxyles des couches brucitiques (feuillet) et à un début de la décomposition des anions carbonates interlamellaires.

➤ **Caractérisation de l'échantillon [Zn-Fe-CO₃]**

La courbe thermogravimétrique de la phase Zn-Fe-CO₃ nous a permis de suivre la perte en masse du minéral argileux cité et montre une perte assez importante à partir de la température ambiante jusqu'à 525°C (Figure II-15). Cette perte est divisée en deux parties (deux paliers). Dans tous les cas, les pertes des différents types d'eau et des ions carbonates CO₃²⁻ sont observées.

- La première perte de masse entre 120 et 225°C est attribuée à la perte de l'eau adsorbée à la surface et l'eau interlamellaire, nous observons un seul pic de fusion très large sur la courbe DSC.
- La seconde perte de masse, à des températures plus élevées allant de 480 jusqu'à 525°C est attribuée à la décomposition des groupements hydroxyles et à celle à l'élimination du CO₂ qui provient des anions interlamellaires et des hydroxyles des feuillet.
- A des températures de calcination plus élevées, le matériau se convertit en oxyde ZnO et la phase spinelle ZnFe₂O₄.

➤ **Caractérisation de l'échantillon [Zn-Cr-CO₃]**

- Le chauffage des échantillons à des températures autour de 200°C conduit à la perte de molécules d'eau localisées dans le domaine inter lamellaire.
- Une deuxième perte de masse est enregistrée aux environs de 300°C et qui est associée à la décomposition des groupements hydroxyles et à celle des anions carbonates qui entraînent un dégagement de CO₂
- Un pic de cristallisation apparaît autour de 420° C sur la courbe DSC, avec une perte de masse négligeable observée sur la courbe ATG. Bien que la nature exacte de cette transformation, observée par le pic DSC ne soit connue, (Del Arco et al., 1996) rapportent qu'à ce stade, certaines des espèces de Cr^(III) sont partiellement oxydées en Cr^(VI), donnant lieu à la formation d'un hydroxychromate de zinc amorphe. A des températures de calcination plus élevées, le matériau se convertit en ZnO et en spinelle ZnCr₂O₄ (Bharali et al., 2004).

➤ Caractérisation de l'échantillon [Zn-Al-CO₃]

L'examen de l'évolution massique en fonction de la température du matériau Zn-Al-CO₃ montre deux pertes de masses sur la courbe TG, qui coïncident avec deux pics de fusion sur la courbe DSC.

- La première perte de masse à 200°C est attribuée à la perte de l'eau superficielle et l'eau interlamellaire.
- La seconde perte de masse, à des températures plus élevées allant de 300 jusqu'à 600°C est attribuée à l'élimination respective du CO₂ provenant des couches et des hydroxyles des feuillets (Cavani et al., 1991; Kanazaki, 1998). Cette perte conduit à un effondrement de la structure lamellaire du matériau et la formation d'oxydes mixtes M^{II}xM^{III}yOz.

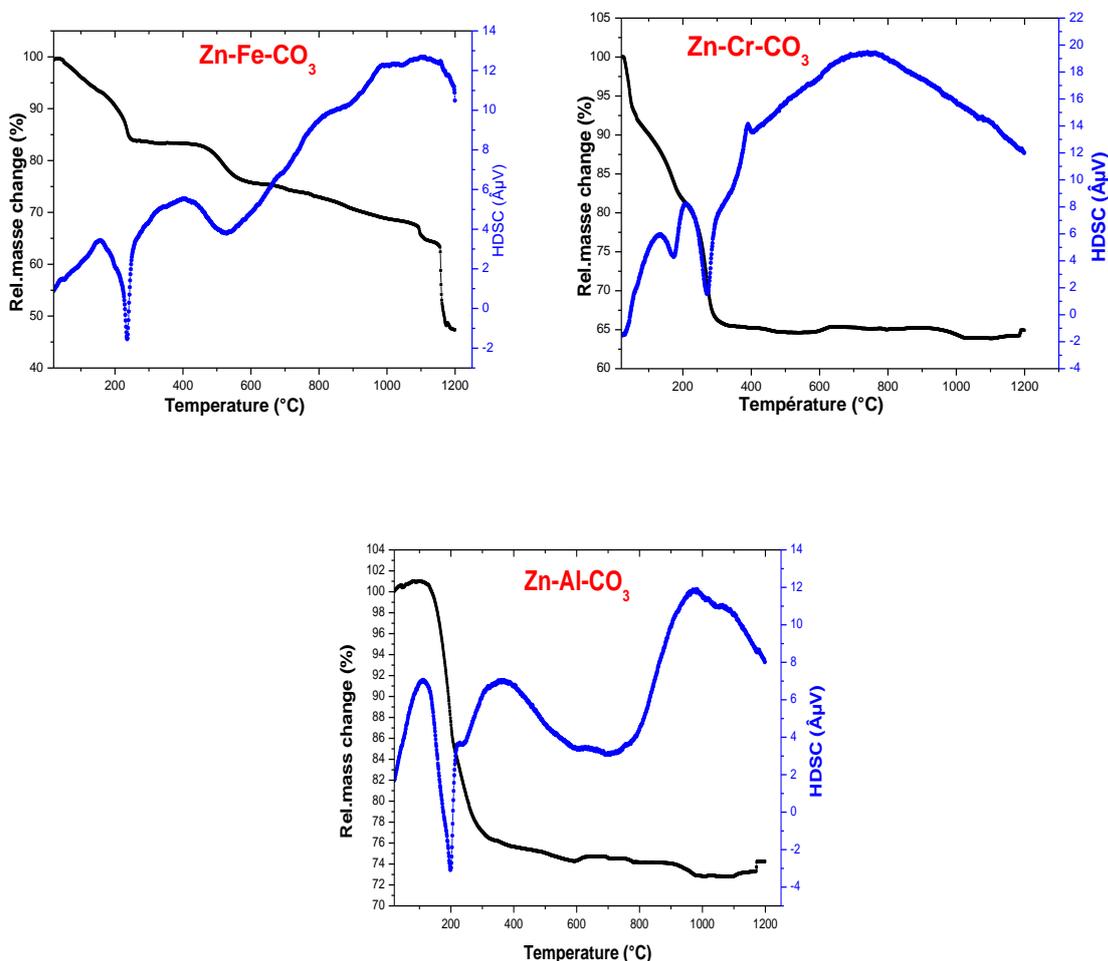


Figure II.15. Courbes ATG/DSC des phases [Zn-M-CO₃] avec (M=Fe, Cr, Al)

En comparant, à partir du point de position des pics DSC des deux régions de décomposition, à savoir, la déshydratation et la déshydroxylation structurelle, une idée de

stabilité thermique relative des différentes compositions est obtenue. On observe par exemple que dans les HDL contenant le fer, les décompositions se produisent progressivement à des températures plus hautes que leurs homologues contenant du chrome ou de l'aluminium.

II.3 Préparations des phases $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3]$ avec ($x= 0, 1, 2, 3$ et 5% de La)

IL a été démontré que le traitement hydrothermal dans des autoclaves à des températures prolongées améliore la cristallinité des hydroxydes double lamellaires (Saiah et al., 2009).

Le même protocole de synthèse décrit dans (II.2.1.2) a été utilisé pour préparer la phase $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3]$ avec ($x = 0, 1, 2, 3$ et 5% de Lanthane) à une concentration totale d'ions métalliques de 1 mol.L^{-1} . La solution des sels métalliques est préparée, dans 50 mL d'eau distillée, d'un mélange en proportions adéquates de ZnCl_2 (Biochem, 99%), $\text{FeCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Biochem,99%) et de $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Biochem ,98%) selon le rapport molaire $\text{Zn} / (\text{Fe} + \text{La}) = 1$.

Pour chaque phase le gel obtenu est mis dans une gaine en téflon qu'on introduit dans un autoclave en acier inoxydable en vue d'un traitement hydrothermal sous pression et à la température 393 K pendant 24 h . Après, le traitement hydrothermal, le gel est refroidi à température ambiante, puis filtré et est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Ensuite, le matériau est séché dans l'étuve à 333 K durant 24 heures. Après leurs broyages, les matériaux sont analysés par différentes techniques de caractérisations.

Les matériaux sont nommés en fonction de la teneur en lanthane : $\text{ZnFe}_x\text{La-CO}_3$ (x étant la teneur en lanthane en pourcentage) ; Par exemple : $[\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-CO}_3]$ est le matériau synthétisé à 3% de lanthane.

II.3.1 Calcination des hydrotalcites préparées

Les hydrotalcites préparés précédemment $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3]$ avec ($x= 0, 1, 2, 3, 5\%$ de Lanthane) ont été calcinées, à l'air libre, dans un four de programmation de température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante jusqu'à 600°C , puis avec un palier de température de 600°C pendant 3 heures. Une fois le traitement thermique est terminé, les matériaux sont mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice. Durant la calcination, les entités interfoliaires (H_2O et CO_3^{2-}) sont disparus en vapeur d'eau et sous forme du dioxyde de carbone.

Les matériaux sont nommés en fonction de la teneur en lanthane et la température de calcination : $\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-600}$ (x : teneur de lanthane en pourcentage) ; Par exemple :

$[\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}]$ est le matériau synthétisé à 3% de lanthane et calciné à 600°C .

II.3.2 Caractérisations des matériaux synthétisés

II.3.2.1 Analyse des diffractogrammes de DRX

II.3.2.1.1 Effet des conditions de traitement

Notons que le matériau traité dans le flacon à température 40°C est dénommé HTfl-40, et ceux dont le traitement hydrothermal s'est fait dans les autoclaves à la température 120 °C est dénommé HTaut-120.

La figure II.16 montre les diffractogrammes correspondants à l'argile anionique carbonatée Zn-Fe-CO₃ et dont le traitement s'est fait dans des conditions différentes. L'allure générale du spectre est typique des matériaux de type argile anionique (ou hydrotalcite) (Pesic et al., 1992; Saiah et al., 2008). Ces diffractogrammes présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs 2θ plus élevées. Par ailleurs, on peut bien distinguer la différence de l'intensité des deux premiers pics d'indexation (003) et (006) pour chacun des matériaux. En effet, ces deux pics sont plus intenses pour le matériau traité dans des autoclaves à une température prolongé (Fig. II.16). Ceci peut être expliqué par une meilleure cristallinité sous pression et température ainsi qu'une taille des cristallites plus élevées. Ces résultats nous ont permis de choisir l'utilisation des autoclaves pour le traitement hydrothermal de nos produits.

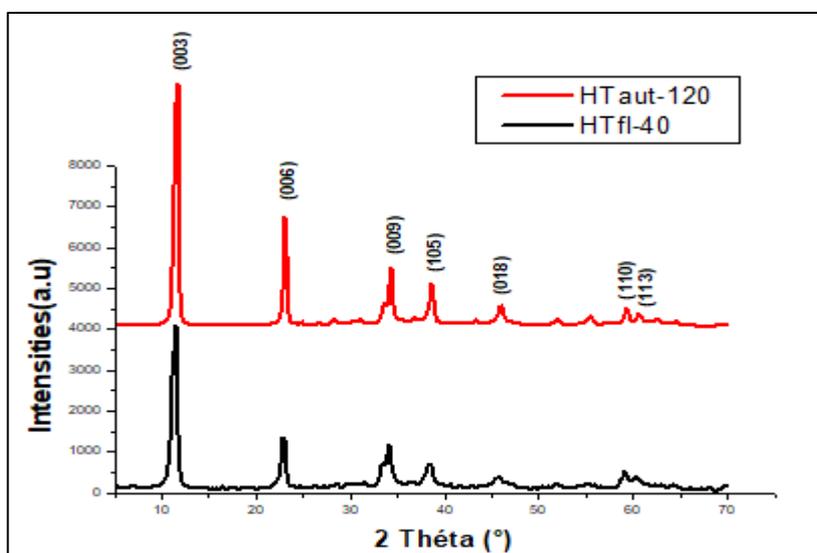


Figure II.16. Diffractogrammes de Zn-Fe-CO₃ à différentes conditions de traitement.

II.3.2.1.2 Effet du taux de substitution x .

Les diffractogrammes des matériaux obtenus par substitution du fer par le lanthane à différents taux de substitution ($x = 0, 1, 2, 3, 5\%$) sont présentés dans la figure II.17. Ces diffractogrammes présentaient les réflexions caractéristiques de la structure HDL qui cristallise dans un réseau hexagonal, avec les pics à 11.50° , $23,08^\circ$, 34.20° et 59.40° qui sont indexés comme étant les plans (003), (006), (009) et (110). Pour les échantillons avec $x = 1$ et 2% , aucune impureté n'a été observée. Lorsque $x = 3$ et 5% , la phase LaCO_3OH (JCPDS n° 49-0981) commence à apparaître du fait de l'excès de Lanthane. Les paramètres de maille (a et c) calculés pour chaque matériau sont présentés dans le tableau II.6, qui indique une légère augmentation de paramètres de maille avec l'augmentation de taux de substitution de 0 à 3%. Ce résultat pourrait être attribué à l'insertion de lanthane dans le réseau, qui a un plus grand rayon atomique que le fer (1,03 nm pour La et 0,64 nm pour Fe). Le lanthane en excès sera transformé en LaCO_3OH . De plus, la cristallinité des phases HDL diminue avec l'augmentation du taux de substitution de 0 à 5% due à la distorsion du réseau causée par la substitution de Fe par La.

En outre, des réflexions d'intensité très faibles sont apparues et montrent la présence de traces de ZnO situées aux valeurs d'angles : $2\theta = 33.57^\circ$ ($x = 0$) ; 33.54° ($x=1\%$) ; 33.36° ($x=2\%$) ; 33.43° ($x=3\%$) et 33.32° ($x=5\%$), ces réflexions ont été identifiées par comparaison avec le fichier de ZnO (JCPDS n° 03-065-2880).

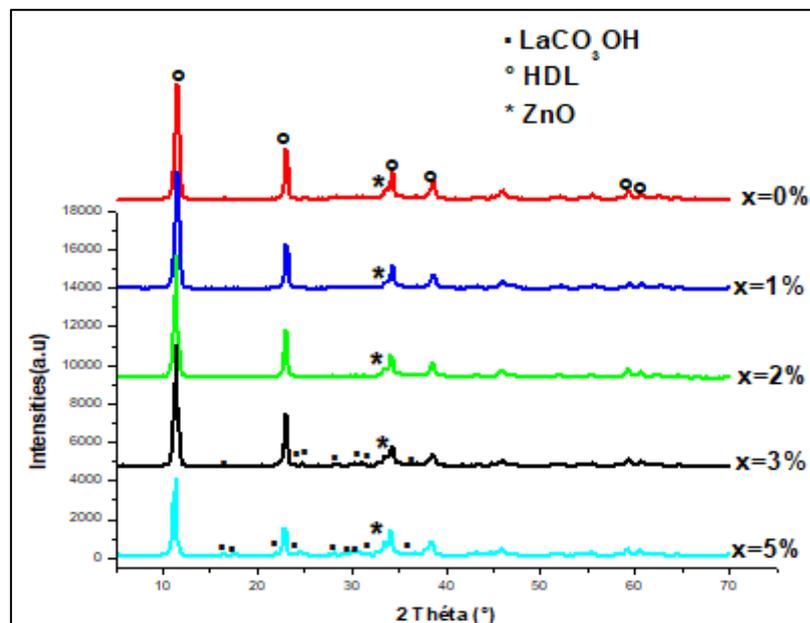


Figure II.17. Diffractogrammes DRX des phases $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3]$ avec ($x=0, 1, 2, 3, 5\%$).

Tableau II.6. Paramètre de maille de $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3]$ aux différents taux de substitution.

$\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3$	$d_{(003)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
$x=0\%$	7.684	1.5526	23.052	3.1052
$x=1\%$	7.683	1.5548	23.049	3.1096
$x=2\%$	7.748	1.5552	23.244	3.1104
$x=3\%$	7.793	1.5590	23.379	3.1180
$x=5\%$	7.743	1.5551	23.229	3.1102

II.3.2.1.3 Effet de la calcination

Les diffractogrammes de $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-CO}_3]$ avec ($x = 0, 1, 2, 3$ et 5%) calcinés à 600°C (Figure II.18) ont révélés que les réflexions correspondant aux HDL avaient disparues complètement et de nouvelles réflexions sont apparues après la calcination. Les réflexions à $2\theta = 31.87, 34.51, 36.35, 47.65, 56.7, 68.04, 69.17^\circ$ peuvent être attribués à l'oxyde de zinc ZnO (JCPDS n° 03-065-2880), alors que ceux à $2\theta = 18.25, 30.02, 35.3, 36.9, 42.9, 53.1, 56.7, 62.2^\circ$ pourraient être attribués à la phase de type spinelle ZnFe_2O_4 (JCPDS n° 22-1012). Cette phase spinelle est formée au cours du processus de calcination, similaire aux travaux de (Ahmed et al., 2020).

Avec une teneur accrue en $\text{La}^{(\text{III})}$, les réflexions qui apparaissent aux positions $2\theta = 32.13$ et 36.92° correspondent à la phase $\text{La}(\text{FeO}_3)$ (JCPD n° 01-088-0641), alors que celles à $2\theta = 70.73, 72.74, 74.00, 77.23^\circ$, elles pourraient être attribuées à l'oxyde de lanthane La_2O_3 (JCPDS n° 05-0602).

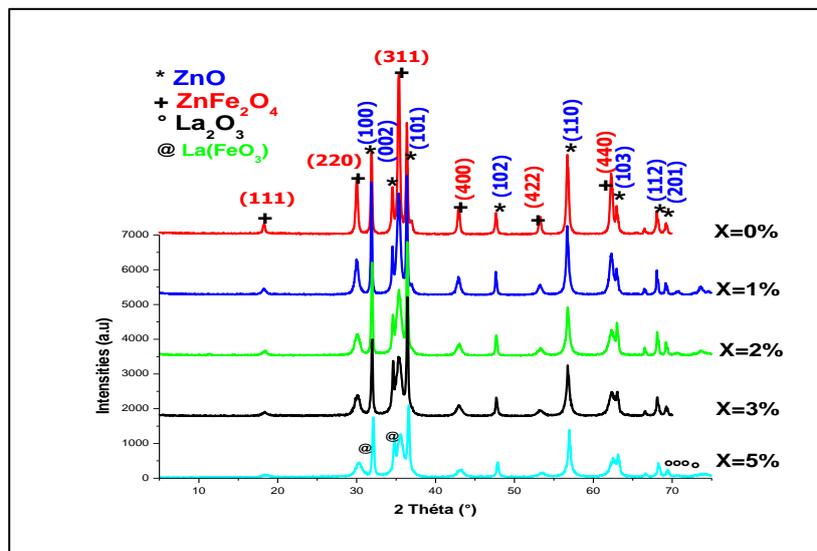


Figure II.18. Diffractogrammes DRX de $[\text{ZnFe}_{(1-x)}\text{La}_x\text{-600}]$ avec ($x = 0, 1, 2, 3, 5\%$).

II.3.2.2 Analyse par UV-Vis DRS

Les spectres de réflectance diffuse d'UV-Visible de $[\text{ZnFe}-\text{CO}_3]$, $[\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}-\text{CO}_3]$ et leurs produits de calcination (figure II.19a) ont démontrés que les HDL calcinés à 600 °C ont une meilleure stabilité d'absorbance que les HDL carbonatés, et l'intervalle d'absorption a été étendu jusqu'à ~ 550 nm. L'énergie de gap des échantillons avant et après calcination a été calculée en utilisant l'équation (II.11) en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, suivie d'une extrapolation de la partie linéaire des spectres à l'axe d'énergie ($h\nu$) (Figure II.19b). Les valeurs de l'énergie de gap de $[\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}-\text{CO}_3]$ et $[\text{ZnFe}-\text{CO}_3]$ sont respectivement 1.98 et 2.14 eV.

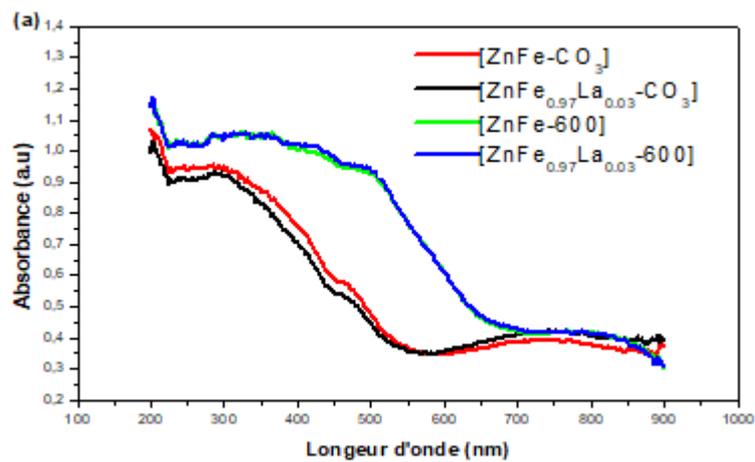
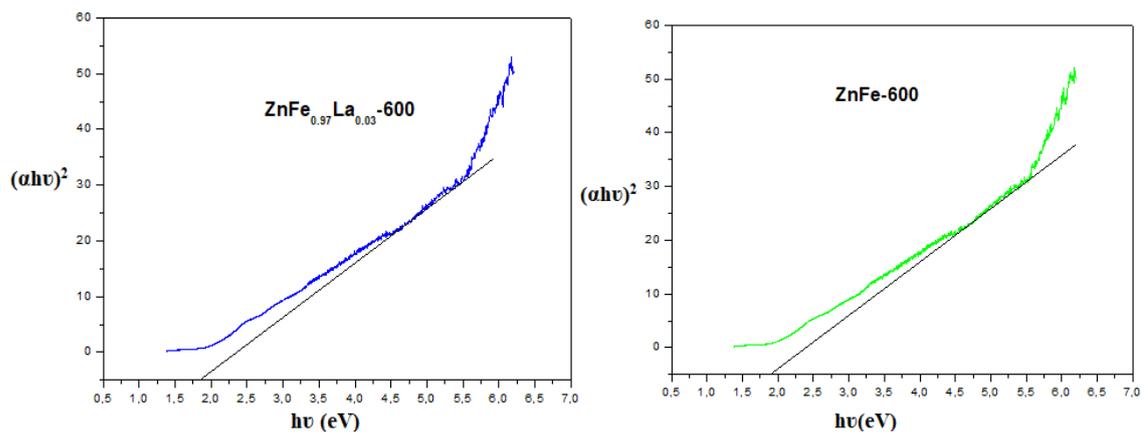


Figure II.19. (a) Spectre UV-visible DRS



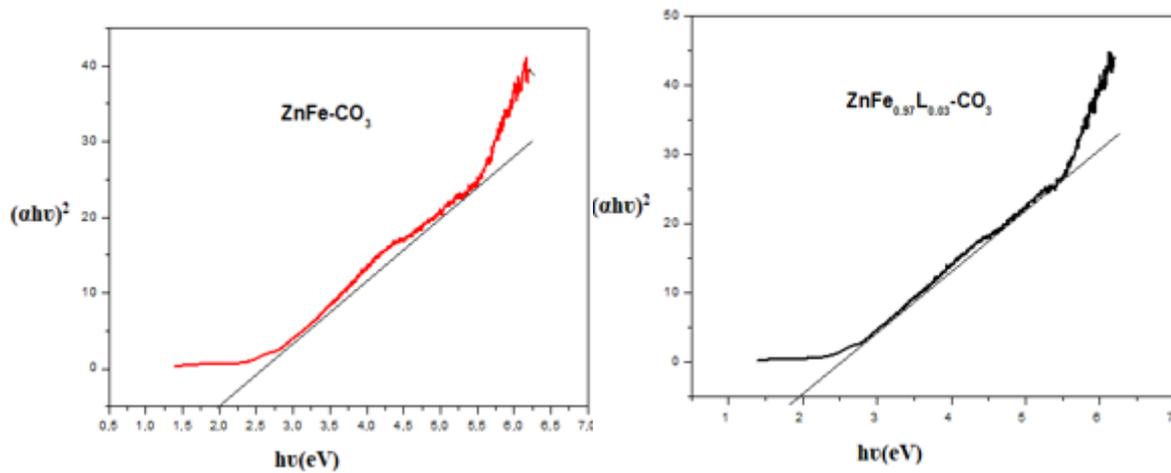


Figure II.19. (b) Le tracé de Tauc-Mott de ZnFe-CO_3 , $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-CO}_3$, ZnFe-600 et $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$.

Les Figures (II.19b) ont montré que les HDL calcinés présentaient une énergie de gap relativement plus faible et devaient montrer une meilleure activité photocatalytique par rapport aux HDL carbonatés, cela peut être attribué aux oxydes formés lors de la calcination. La valeur de la bande interdite de $[\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}]$ ($E_{\text{gap}} = 1.84 \text{ eV}$) est relativement inférieure à celle de $[\text{ZnFe-600}]$ ($E_{\text{gap}} = 1.89 \text{ eV}$). On s'attendait ainsi à ce que la phase $[\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}]$ présente une meilleure activité photocatalytique que $[\text{ZnFe-600}]$ sous la lumière visible. Ceci indique que l'absorption de la lumière et le rétrécissement de la bande interdite peuvent être efficacement améliorés par la substitution par le lanthane dans le réseau cristallin de l'HDL et la calcination de celui-ci.

Références bibliographiques

A

- Ahmed, A. A. A., Abdulwahab, A. M., Talib, Z. A., Salah, D., & Flaifel, M. H. (2020). Magnetic and optical properties of synthesized ZnO–ZnFe₂O₄ nanocomposites via calcined Zn–Fe layered double hydroxide. *Optical Materials*, 108, pp. 110179.
- Alzamora, L. E., Ross, J. R. H., Kruissink, E. C., & Van Reijen, L. L. (1981). Coprecipitated nickel–alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2 Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77(3), pp. 665–681.
- Armor, J. N., Braymer, T. A., Farris, T. S., Li, Y., Petrocelli, F. P., Weist, E. L., Kannan, S., & Swamy, C. S. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(3-4), pp. 397-406.

B

- Barraud, J. (1960). *Principes de radiocristallographie: identification des corps et détermination de leur structure par la diffraction des rayons X; corps minéraux et organiques, substances biologiques en général, acides, nucléiques, protéines, virus*. Ed. Masson.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), pp. 373-380.
- Bharali, P., Saikia, R., Boruah, R., & Goswamee, R. (2004). A comparative study of thermal decomposition behaviour of Zn-Cr, Zn-Cr-Al and Zn-Al type layered double hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78(3), pp. 831-838.
- Bouterraa, S., Saiah, F. B. D., Hamouda, S., & Bettahar, N. (2020). Zn-M-CO₃ Layered Double Hydroxides (M= Fe, Cr, or Al): Synthesis, Characterization, and Removal of Aqueous Indigo Carmine. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 15(1), pp.43-54.
- Brunauer, S. (1943). XIV. The Adsorption of Gases and Vapors, volume I. Physical Adsorption. *Journal Chemical Education*, 21, pp. 1-52.

C

- Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), pp. 173-301.
- Chabanel, M., & Gressier, P. (1991). *Liaison chimique et spectroscopie: cours, exercices*. Éd. marketing.
- Christian, G. D. (2005). What analytical chemists do: a personal perspective. *Chiang Mai J. Sci*, 32(2), pp. 81-92.

D

- Del Arco, M., Galiano, M. V. G., Rives, V., Trujillano, R., & Malet, P. (1996). Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing cobalt and chromium. *Inorganic Chemistry*, 35(22), pp. 6362–6372.

H

- Hamouda, S., Bouterraa, S., Aissat, M., Mekki, I., Bahmani, A., & Bettahar, N.(2018).

Adsorption Behavior of Trypan Blue on Hydrotalcite. *Der Pharma Chemica*, 10 (6), pp. 128-134.

J

JCPDS, F. (1977). Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Centre for Diffraction Data, Philadelphia.

K

Kanezaki, E. (1998). Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG. *Inorganic Chemistry*, 37(10), pp. 2588-2590.

M

Mahjoubi, F Z, Khalidi, A., Cherkaoui, O., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., & Barka, N. (2017). Treatment of textile effluents by chloride-intercalated Zn-, Mg-and Ni-Al layered double hydroxides. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(3), pp. 307-318.

Mahjoubi, Fatima Zahra, Khalidi, A., Abdennouri, M., & Barka, N. (2017). Zn-Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. *Journal of Taibah University for Science*, 11(1), pp. 90-100.

Meng, W., Li, F., Evans, D. G., & Duan, X. (2004). Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinc-iron^(III)-sulfate layered double hydroxide precursor. *Journal of Porous Materials*, 11(2), pp. 97-105.

Miyata, S., & Kumura, T. (1973). Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*, 2(8), pp. 843–848.

Mohapatra, L., & Parida, K. M. (2012). Zn-Cr layered double hydroxide: visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 91, pp.73-80.

Morimoto, K., Tamura, K., Anraku, S., Sato, T., Suzuki, M., & Yamada, H. (2015). Synthesis of Zn-Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products. *Journal of Solid State Chemistry*, 228, pp. 221–225.

Motlagh, P. Y., Khataee, A., Rad, T. S., Hassani, A., & Joo, S. W. (2019). Fabrication of ZnFe-layered double hydroxides with graphene oxide for efficient visible light photocatalytic performance. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101, pp. 186-203.

P

Parida, K. M., & Mohapatra, L. (2012). Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chemical Engineering Journal*, 179, pp.131-139.

Parida, K., & Mohapatra, L. (2012). Recent progress in the development of carbonate-intercalated Zn/Cr LDH as a novel photocatalyst for hydrogen evolution aimed at the utilization of solar light. *Dalton Transactions*, 41(4), pp. 1173-1178.

Pesic, L., Salipurovic, S., Markovic, V., Vucelic, D., Kagunya, W., & Jones, W. (1992). Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material. *Journal of Materials Chemistry*, 2(10), pp. 1069-1073.

R

Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), pp. 135-141.

Roelofs, J. C. A. A., van Bokhoven, J. A., Van Dillen, A. J., Geus, J. W., & de Jong, K. P. (2002). The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. *Chemistry-A European Journal*, 8(24), pp. 5571-5579.

S

Saiah, F. B. D., Su, B.-L., & Bettahar, N. (2009). Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), pp. 206-217.

Saiah, F. B. D., Su, B., & Bettahar, N. (2008). Removal of Evans Blue by using Nickel-Iron Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles: Effect of Hydrothermal Treatment Temperature on Textural Properties and Dye Adsorption. *Macromolecular Symposia*, 273(1), pp. 125-134.

Sandí, G. (2005). *Handbook of Layered Materials*, SM Auerbach, KA Carrado, PK Dutta. Ed. Marcel Dekker. New York.

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), pp. 751-767.

T

Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Non-stoichiometry, a key to modify the activity and selectivity of spinel-type catalysts for hydrogenation reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 67, pp. 157-167.

W

Walton, R. I. (2003). Rives, V. (Editor) *Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers. *Clay Minerals*, 38, pp. 139.

Wang, C.-C., Juang, L.-C., Lee, C.-K., Hsu, T.-C., Lee, J.-F., & Chao, H.-P. (2004). Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), pp. 27-35.

X

Xu, Z. P., Xu, R., & Zeng, H. C. (2001). Sulfate-functionalized carbon/metal-oxide nanocomposites from hydrotalcite-like compounds. *Nano Letters*, 1(12), pp. 703-706.

Chapitre III. Phénomène de rétention des colorants par les matériaux synthétisés

III.1 Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries avec de grandes quantités d'effluents qui sont rejetées lors des processus de teinture, provoquant de graves problèmes environnementaux résultant de la pollution de l'eau. La plupart de ces colorants sont toxiques, mutagènes et cancérigène (Itoh, Kitade, and Yatome 1996; Pinheiro, Touraud, and Thomas 2004; Assabbane, Ait-Ichou, and Barka 2011; T. Suzuki et al. 2001); par conséquent, leur élimination des eaux contaminées est un besoin urgent afin de prévenir leurs effets négatifs sur la santé humaine et sur l'environnement.

De nombreuses recherches avancées ont porté sur différentes méthodes d'élimination des colorants des eaux usées, on peut citer la dégradation biologique (Dos Santos, Cervantes, and van Lier 2007), la photodégradation (Ouanji et al. 2019), la coagulation (Sureshkumar and Namasivayam 2008), la filtration sur membrane (Alventosa-deLara et al. 2014), l'osmose inverse (Ravikumar et al. 2007)...etc. Bon nombre de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour traiter des effluents à haut débit.

Grâce à son efficacité avérée dans l'élimination de polluants organiques l'adsorption est restée une solution économique du traitement des effluents de l'industrie textile (Li et al. 2016).

L'adsorption sur charbon actif semble être la meilleure perspective pour l'élimination des colorants mais malgré son efficacité, cet adsorbant est assez coûteux et difficile à régénérer après utilisation (Bousher, Shen, and Edyvean 1997; Attia, Girgis, and Khedr 2003), ce qui a, toutefois, incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux comme adsorbants. Des sous-produits agricoles, tels que le grignon d'olive (Koçer and Acemioglu 2016), les pelures d'orange, de banane (Annadurai, Juang, and Lee 2003), les coquilles d'œufs (Koumanova et al. 2002), les minéraux argileux (Chaari et al. 2008; Toor and Jin 2012) ont été ainsi utilisés. Au fil des recherches, les hydroxydes doubles lamellaires se sont imposés comme étant des adsorbants convenables, en raison de leurs propriétés et leur prix de revient.

Dans la première partie de ce chapitre, nous examinons la possibilité d'utiliser des hydroxydes double lamellaire carbonatées à base du zinc, $[Zn-M-CO_3]$ avec ($M=Fe^{3+}$, Cr^{3+} , ou Al^{3+}), en vue de comprendre le rôle du cation trivalent sur la structure, sur leur cristallinité et

sur leur stabilité thermique et l'étude de leurs capacités de récupérer un colorant indigoïde, à savoir l'Indigo Carmine (CI) à partir des phases aqueuses.

Différents paramètres ont été pris en considération, tels que le pH de la solution, le temps et la concentration. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique et une modélisation des isothermes d'adsorption. La localisation du colorant dans l'espace inter-foliaire de notre matériau est étudié par spectroscopie infrarouge et par les analyses thermiques.

La deuxième partie de ce chapitre s'inscrit dans la continuité de la précédente, et dans laquelle nous avons étudié les différents paramètres influençant l'adsorption de l'indigo carmin (CI). Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'adsorption compétitive du carmin indigo (CI) et du rouge Congo (RC) par la phase d'HDL Zn-Fe-CO₃. Pour se situer dans un environnement réel, nous avons mélangé les deux colorants, pour obtenir une solution de rejet relativement artificielle complexe. Le temps de contact, les données à l'équilibre, les paramètres thermodynamiques et les isothermes théoriques ont été déterminés. La finalité de cette dernière partie est de permettre d'évaluer les interactions et la compétition entre les adsorbats sur la surface du matériau adsorbant.

Partie A. Rétention de l'indigo carmine par Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr, Al) (adsorption mono-soluté)

III.A.1 Caractéristiques du colorant carmin d'indigo

Le carmin indigo (CI) est un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes. Il est largement utilisé dans l'industrie textile, spécifiquement dans la teinture des tissus (jeans), dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses) (Saurin 2009). Il est aussi utilisé comme indicateur d'oxydoréduction en chimie analytique en tant qu'une tache microscopique dans le domaine biologique (Othman et al. 2006). Il est classé comme très toxique dans la classe des colorants indigoïdes et, par conséquent, les eaux usagées générées par ces industries contenant du colorant même à faible concentration (1 ppm) peuvent être toxiques et nocives pour les humains et pour les écosystèmes (Jenkins 1978). C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs ; la structure moléculaire et son spectre d'absorption dans l'UV-visible sont présentés dans la figure III.A.1.

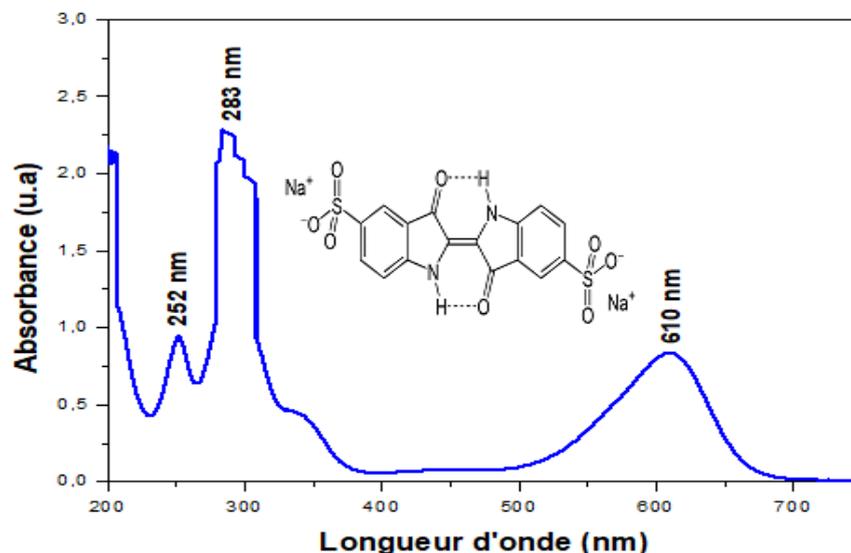


Figure III.A.1. Structure et spectre UV-vis du colorant carmin d'indigo à 20 mg/l

Nous remarquons que le spectre présente deux bandes principales d'absorption dans la région UV aux valeurs 252 nm et 283 nm et une troisième bande dans la région du visible qui se situe à 610 nm. Cette λ_{max} sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

III.A.2 Conditions opératoires

La solution mère en carmin indigo a été préparée par dissolution de son sel (produit Merck) dans l'eau distillée (1g/L). Les solutions "filles" devant servir aux analyses, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage du colorant a été établie afin de déterminer les concentrations résiduelles en colorant lors des opérations d'adsorption.

Les adsorptions du colorant anionique carmin indigo (CI) sur les différents HDL ([Zn-M-CO₃] avec M= Fe, Cr ou Al) synthétisés ont été effectuées en mode « batch ».

0,06 g d'échantillon de différents HDL sont mis en suspension dans des solutions de 20mL de IC avec des variations de concentration initiale C_i . Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions diluées (0.1 N) d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium lors d'une éventuelle variation du pH. La série de flacons en verre ombrée est disposée sur un agitateur secoueur multipostes à température ambiante. Une agitation vigoureuse permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les matériaux sont ensuite séparés par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse EZ Swing 3K à une vitesse de 2500 tr/min pendant 10 min. Les concentrations en colorant résiduel sont déterminées sur les surnageants par un spectrophotomètre UV-Vis OPTIZEN 2120.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V / m \quad \text{Equation (III.A.1)}$$

Où

C_i : Concentration initiale (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t) * V / m \quad \text{Equation (III.A.2)}$$

Avec :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Les taux d'élimination de colorant sont calculés par la formule suivante :

$$R\% = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equation (III.A.3)}$$

III.A.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée en utilisant des solutions "filles" de concentrations comprises entre 5 et 30 mg/L à partir d'une solution aqueuse du colorant initialement à 1000mg/L. Le suivi de l'absorbance à 610 nm de chaque solution "fille" a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis OPTIZEN 2120.

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration en colorant est une droite qui obéit à la loi Beer-Lambert selon l'équation suivante :

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equation (III.A.4)}$$

Avec :

Abs : L'absorbance à une longueur d'onde λ ;

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température ;

C : La concentration molaire de la solution ($\text{mole} \cdot L^{-1}$) ;

l : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- ✓ Lumière monochromatique ;
- ✓ Solutions très diluées ;
- ✓ Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

La courbe d'étalonnage pour le carmin d'indigo réalisée à $\lambda_{\text{max}}=610$ nm est représentée sur la figure III.A.2.

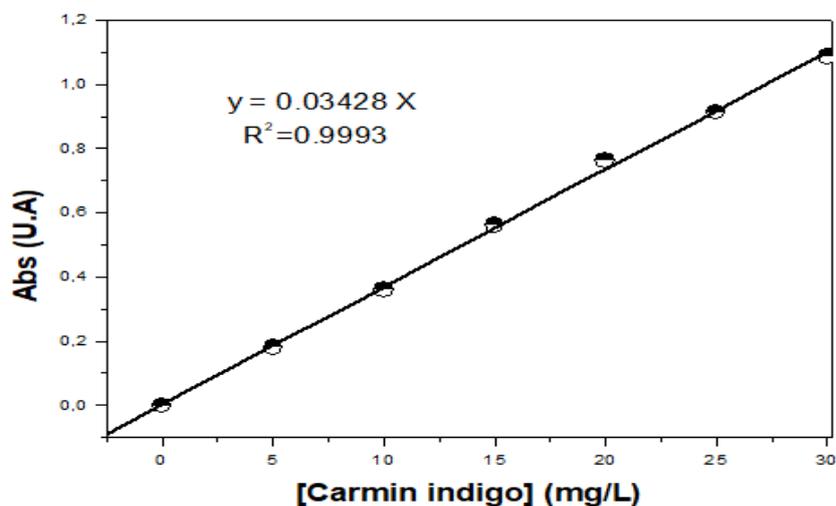


Figure III.A.2. Courbe d'étalonnage d'une solution aqueuse de CI mesurée à $\lambda_{\text{max}}=610$ nm.

III.A.2.2 Effet du pH de la solution sur l'élimination du carmin d'indigo

Des suspensions de 60 mg d'HDL dans 20 ml de solution du CI sont préparées. Le pH des solutions est ajusté à l'aide des solutions diluées d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium pour les valeurs de 5 à 10. Les solutions sont soumises à une agitation constante durant quelques heures. Une fois le temps de contact épuisé, le pH est mesuré immédiatement. Le solide est ensuite séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans le surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à 610 nm.

III.A.2.3 L'étude cinétique

La cinétique de sorption nous a permis de déterminer le temps de contact ou le temps optimum à l'équilibre.

L'étude de l'adsorption a été réalisée à température ambiante et au pH dans laquelle se trouve la solution en utilisant une suspension de 60 mg de chaque matériau dans 20 ml d'une solution aqueuse du colorant CI à la concentration initiale de 20 mg/l. La suspension est mise sous agitation constante pendant des durées allant de 5 à 120 minutes. Après chaque temps désiré, on effectue des prélèvements de 5 ml de la solution de colorant. Les suspensions obtenues sont centrifugées à 2500 tpm pendant 10 mn. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 610$ nm.

III.A.2.4 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été effectuées en utilisant encore des suspensions de 60 mg de chaque matériau dans 20 ml de solution aqueuse du colorant CI mais à concentration initiale variable allant de 10 à 200 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant toute une nuit à température ambiante, puis centrifugées. Les surnageants sont ensuite analysés à 610 nm. Les quantités adsorbées de CI par unité de masse du matériau (mg/g) à l'équilibre sont déterminées par l'équation (III.A.1).

III.A.3.5 Les fonctions d'erreurs

Afin d'évaluer la validité des équations des modèles d'adsorption avec les données expérimentales, plusieurs fonctions d'erreurs peuvent être utilisées. Dans notre travail, nous avons choisi trois fonctions parmi les plus utilisées dans la littérature (Khadhri et al. 2019).

- **Ecart type normalisé Δq .** Pour comparer quantitativement la validité de chaque modèle, un écart-type normalisé (Δq) est calculé par l'équation suivant :

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{cal}})}{Q_{e,\text{exp}}} \right]^2}{n-1}} \quad \text{Equation (III.A.5)}$$

- **Test de chi-carrée non linéaire χ^2 ;** c'est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par le calcul en utilisant le modèle, chaque carré de différence est divisé par la valeur obtenue par le calcul. Le test χ^2 est donné par l'expression suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{cal}})^2}{Q_{e,\text{cal}}} \quad \text{Equation (III.A.6)}$$

- **La racine de l'erreur quadratique moyenne RMSE.** Il a été utilisé par un certain nombre de chercheurs dans le but de tester la pertinence et l'exactitude de l'ajustement du modèle avec les données expérimentales.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{cal}})^2}{n}} \quad \text{Equation (III.A.7)}$$

Avec :

$Q_{e,\text{exp}}$: capacité d'adsorption expérimentale

$Q_{e,\text{cal}}$: capacité d'adsorption estimée par le modèle

n : nombre d'observations expérimentales

Le coefficient de corrélation R^2 est l'un des premiers critères d'évaluation de la qualité de lissage des résultats expérimentaux. Le modèle qui décrit mieux les résultats expérimentaux est celui pour lequel la valeur de R^2 est la plus grande et les valeurs des fonctions d'erreurs les plus faibles ([Belkhiri 2017](#)).

III.A.3 Résultats et discussions

III.A.3.1 Effet de pH

Dans tout étude d'adsorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction de pH est nécessaire afin de spécifier le domaine de pH pour lequel l'adsorption par les HDL est efficace et optimale.

Les résultats obtenus pour les trois matériaux sont présentés sur les courbes de la figure III.A.3 où on voit que la quantité de colorant adsorbée varie dans le même sens pour les trois matériaux avec des quantités adsorbées pour Zn-Fe-CO₃ supérieures à celle de Zn-Al-CO₃ et Zn-Cr-CO₃ respectivement. On remarque également que les capacités d'adsorption sont légèrement influencées par le pH initial de la solution quel que soit le matériau employé.

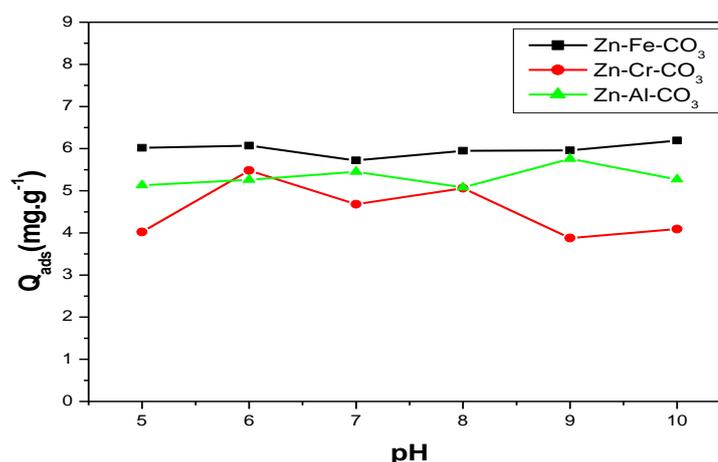


Figure III.A.3. Effet de pH initial sur l'adsorption du colorant CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).

A partir des résultats obtenus, nous avons pu constater que la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse pour les trois matériaux Q_{ads} (mg/g) est toujours effective et optimale dans l'intervalle de pH compris entre 5 et 10. A la suite de cette expérience, nous avons opté pour réaliser nos expériences de rétention au pH naturel de la solution de colorant qui vaut $pH_i=5,3$.

III.A.3.2 Effet de temps

Le suivi de la quantité de colorant adsorbée par Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) en fonction du temps de contact est décrit sur la figure III.A.4 ; la cinétique d'adsorption du colorant par les matériaux est rapide. En effet, la quantité de colorant adsorbée augmente rapidement au cours des premières 40 minutes, 55 minutes et 15 minutes pour Zn-Cr-CO₃, Zn-Al-CO₃ et Zn-Fe-CO₃ respectivement, et son taux se trouve ralenti à l'approche de l'équilibre.

Selon plusieurs auteurs (Traegner and Suidan 1989; Belmouden, Assabbane, and Ichou 2000), l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide extérieur et/ou de la diffusion du soluté au sein des particules adsorbantes. La quantité adsorbée de colorant augmente de 3.14, 5.83 et 5.9 mg/g , respectivement pour Zn-Cr-CO₃, Zn-Al-CO₃ et Zn-Fe-CO₃ et peut être attribuée aux valeurs de volume et de diamètre des pores de

Zn-Fe-CO₃ (V_p= 0.071 cm³/g, D_p=29.66 nm) qui sont largement supérieures à celles de Zn-Cr-CO₃ et Zn-Al-CO₃ (V_p= 0,056 cm³/g, 25.98 nm et V_p=0061 cm³/g, D_p=28.96) respectivement ; les anions les plus rencontrés dans l'espace interfoliaire des HDL sont les ions carbonates. Ces derniers, présentent une grande affinité pour ces matériaux, malgré la distance interfoliaire de Zn-Cr-CO₃ qui est assez grande que celle de la phase Zn-Al-CO₃ ce qui confirme que le processus implique majoritairement l'adsorption sur la surface des matériaux.

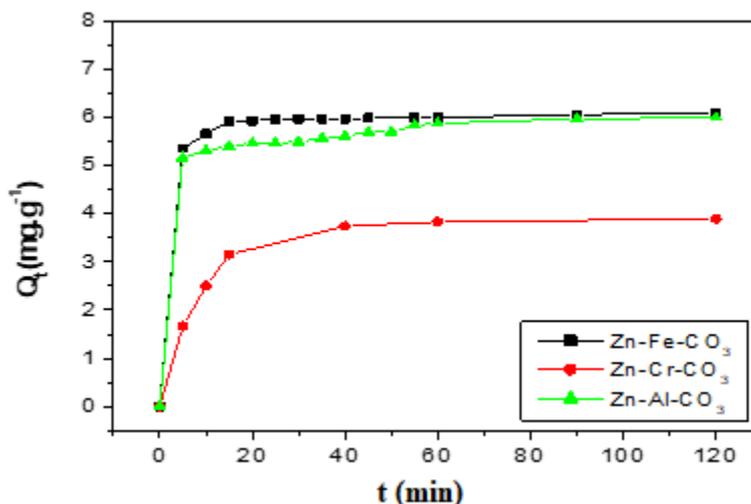


Figure III.A.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) ; (pH=5.3, V=200ml, C_i=20 mg/L, T=25 °C).

III.A.3.3 Analyse de la courbe de la cinétique

L'analyse de la courbe de la cinétique a pour objectif la compréhension des mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu ; pour cela, nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption de IC sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al), avec plusieurs modèles cinétiques qui ont été mis à contribution.

III.A.3.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Le modèle de pseudo- premier ordre est donnée par l'équation suivante : (Lagergren 1898)

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Equation (III.A.8)}$$

Après intégration et application des conditions aux limites (t=0, Q_t=0) et (t=t, Q=Q_t), l'équation devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Equation (III.A.9)}$$

Q_t : quantité de soluté adsorbée (**mg/g**) par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

Q_e : quantité du soluté adsorbée (**mg/g**) à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (**min**).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (**min⁻¹**).

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$ donne une droite linéaire de pente $(-k_1/2.303)$ et d'ordonnée à l'origine $\log Q_e$, permettant de déduire Q_e .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par :

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{k_1}{Q_e}\right)\left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{Q_e} \quad \text{Equation (III.A.10)}$$

La validité de l'équation de Lagergren est testée en traçant la courbe $1/Q_t$ en fonction de $1/t$. la modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de CI sur Zn-M-CO₃ par ce modèle est présenté sur la figure III.A.5, et les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le tableau III.A.1.

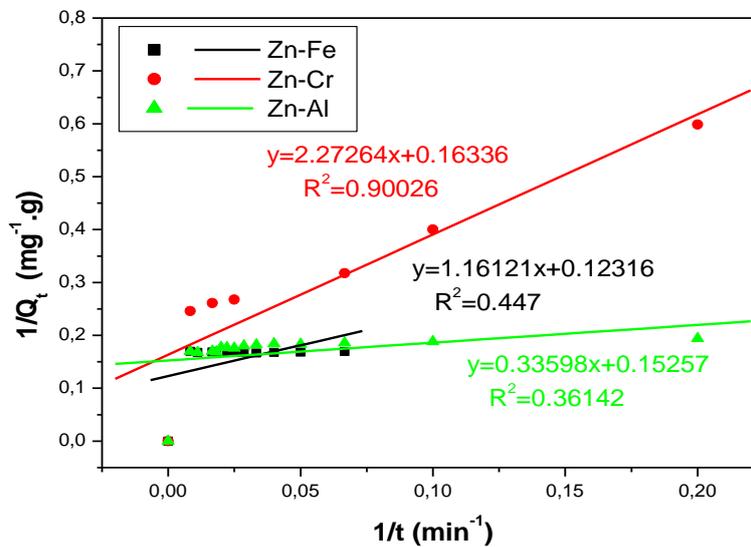


Figure III.A.5. Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de IC sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) ; (pH=5.3, V=200ml, Ci=20 mg/L, T=25 °C).

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats d'adsorption de nos échantillons, car, au lieu des droites nous obtenons des courbes.

Les valeurs qui figurent dans le tableau III.A.1 confirment la non validité du modèle ; une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre et expérimentale, bien que les

erreurs calculées soient importantes et les coefficients de déterminations soient réduits, ce qui explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales.

III.A.3.3.2 Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

Ce modèle est donné par l'équation suivante (Ho and McKay 1999)

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Equation (III.A.11)}$$

Après intégration suivie de linéarisation, l'équation devient sous forme :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Equation (III.A.12)}$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g), peuvent être obtenus en représentant la droite t/Q_t en fonction de t (figure III.A.6), les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le tableau III.A.1.

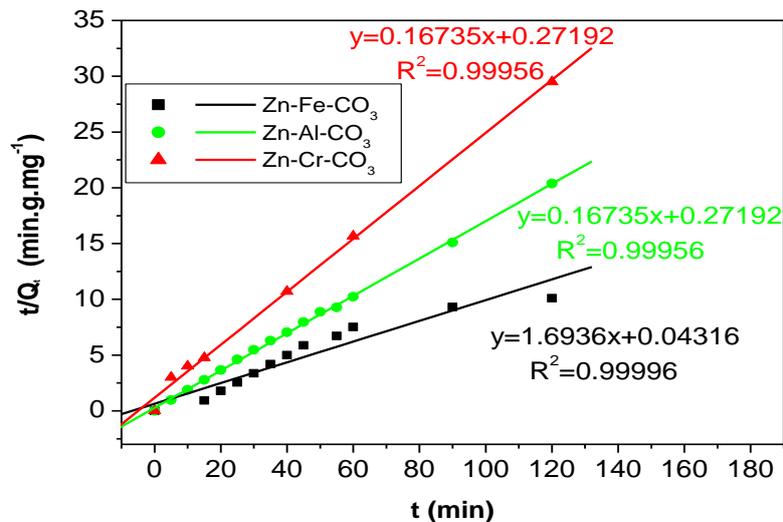


Figure III.A.6. Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) ; (pH=5.3, V=200ml, Ci=20 mg/L, T=25 °C).

Une comparaison des résultats calculés et expérimentaux d'adsorption de CI sur nos matériaux est présentée sur le tableau III.A.1.

Tableau III.A.1. Paramètres des modèles de premier et de second ordre de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).

		Zn-Cr-CO ₃	Zn-Al-CO ₃	Zn-Fe-CO ₃
Modèle premier ordre	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	3.74	5.68	5.91
	k ₁ (min ⁻¹)	13.91	2.20	2.65
	Q _e (mg g ⁻¹)	6.12	6.55	7.24
	R ²	0.90	0.36	0.44
	χ ²	24.06	2.42	4.05
	Δq	1.49	0.18	0.24
	RMSE	3.09	0.37	1.34
Modèle second ordre	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	3.74	5.68	5.91
	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.048	0.10	0.66
	Q _e (mg g ⁻¹)	4.20	5.97	5.99
	R ²	0.99	0.99	0.99
	χ ²	5.45	0.49	0.10
	Δq	0.76	0.084	0.039
	RMSE	1.34	0.43	0.19

Il semble clairement que les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle pseudo-seconde ordre.

Les coefficients de corrélation (R²) proches de l'unité et les faibles valeurs des fonctions des erreurs calculées (RMSE, χ², Δq), montrent que les données expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle.

Comme on peut le voir, le modèle de pseudo-second ordre est meilleur que celui de Laregren pour les systèmes étudiés dans cette expérience ; certains auteurs ([Hamouda et al. 2018](#); [Mahjoubi et al. 2017](#)) avaient trouvé que la cinétique d'adsorption de colorant type anionique par les hydroxydes doubles lamellaires est mieux représentée par le modèle de Blanchard. Ce modèle suggère que le processus d'adsorption est une chimisorption.

III.A.3.3.3 Mécanisme d'adsorption

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert de CI lors de son adsorption sur nos matériaux et vérifier l'existence de la diffusion intraparticulaire dans le processus d'adsorption, nous avons utilisé l'équation suivante ([Webber Jr and Morris 1962](#)) :

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} + I \quad \text{Equation (III.A.13)}$$

Où k_{int} est la constante de vitesse intraparticulaire ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{-1/2}$),

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de C_i correspond à une couche limite épaisse.

A partir de la deuxième loi de Fick, [Webber et Morris](#) ont indiqué que, lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe Q_t en fonction de $t^{1/2}$ serait linéaire.

Selon la figure III.A.7, nous remarquons que les droites issues de la fonction $Q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores des HDL n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de l'adsorption ; il apparaît que d'autres mécanismes soient impliqués ([Sarkar, Acharya, and Bhattacharya 2003](#)).

Nous avons pu distinguer une double linéarité suggérant l'existence de deux étapes :

Dans un premier temps, la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure d'argile. Cette étape commence à prendre place pendant les premières minutes d'agitation, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé.

Dans un second temps, une étape de diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption ; elle est caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption. Ces deux étapes sont survenues simultanément lors de l'adsorption de CI sur nos matériaux ([Barun Kumar Nandi, Goswami, and Purkait 2009](#)).

Selon la littérature, une cinétique similaire, en deux étapes, a été observée lors de l'adsorption des colorants anioniques sur les hydrotalcites ([Saiah, Su, and Bettahar 2008](#)).

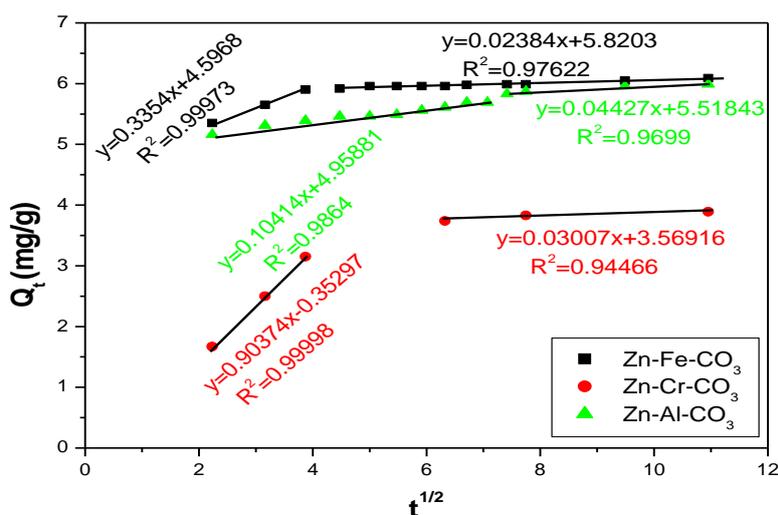


Figure III.A.7. Présentation du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) ; (pH=5.3, V=200ml, C_i=20 mg/L, T=25 °C).

Les résultats de modélisation par diffusion intraparticulaire de CI par Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III.A.2. Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).

Diffusion intra-particulaire		k_{int} (mg.g. ⁻¹ .min. ^{-0.5})	l (mg.g. ⁻¹)	R^2
Zn-Fe-CO ₃	1 ^{er} étape	0.33	4.59	0.99
Zn-Cr-CO ₃		0.90	0.35	0.99
Zn-Al-CO ₃		0.10	4.95	0.98
Zn-Fe-CO ₃	2 ^{ème} étape	0.02	5.82	0.97
Zn-Cr-CO ₃		0.03	3.56	0.94
Zn-Al-CO ₃		0.04	5.51	0.96

Le tableau III.A.2 donne les constantes de diffusion intra-articulaires (k_{int1} , k_{int2}) qui sont calculées en utilisant l'équation III.A.13 ; les valeurs de corrélation (R^2) montrent que ce modèle décrit bien les résultats expérimentaux. Nous pouvons remarquer que la constante de vitesse de diffusion (k_{int1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (k_{int2}). De plus les valeurs de k_{int} sont inversement proportionnellement aux valeurs de l'effet de l'épaisseur de la couche limite l .

Le colorant CI est d'abord adsorbé sur la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption soit très élevée ; une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, pour finir finalement à être adsorbée par la surface interne de l'adsorbant.

Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion (Fayoud et al. 2015).

III.A.3.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) sont portées sur la figure III.A.8. Les courbes indiquent qu'à mesure que la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente pour tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée. Ces isothermes sont de type L selon la classification de Gilles (Gilles, Smith, and Huitson 1974).

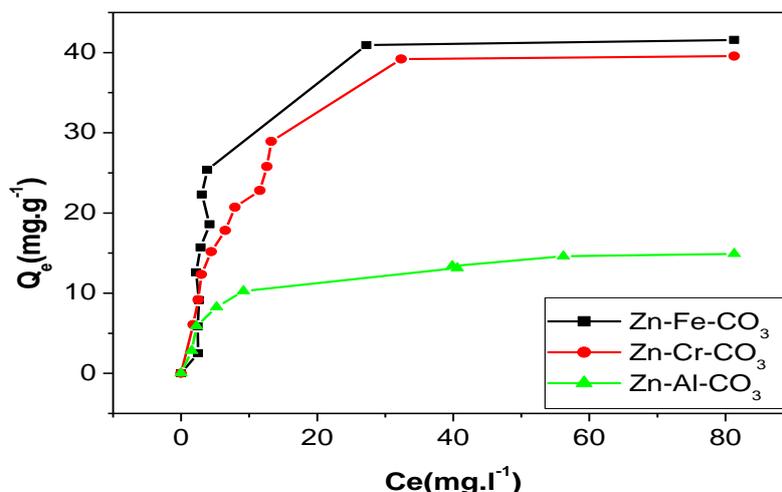


Figure III.A.8. Isothermes expérimentales d'adsorption de IC sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) ; (pH=5.3, V=20 ml, C_i=20 mg/L, T=25°C).

III.A.3.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques d'adsorption peuvent être appliqués pour déterminer les paramètres d'adsorption en particulier la capacité d'adsorption des matériaux utilisés. Parmi ces modèles, deux d'entre eux sont les plus utilisés, le modèle Freundlich et celui de Langmuir.

IV.A.3.5.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composée d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation d'isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par (Langmuir 1916) :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equation (III.A.14)}$$

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

Q_e : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

Q_{max} : Capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

b : constante de Langmuir, elle est fonction de l'énergie d'adsorption et dépend de la température. Elle croît avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L/g ou dm³/g).

Cette isotherme peut être généralisée pour plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Elle permet tout de même de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

En traçant $[1/Q_e]$ en fonction de $[1/C_e]$, on obtient les courbes représentées par la figure III.A.9 correspondant à l'expression linéarisée du modèle de Langmuir (Langmuir 1916).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad \text{Equation (III.A.15)}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$; ensuite, l'équation de cette droite linéaire nous permet de déterminer Q_{\max} , b et les valeurs des erreurs relatives à ce modèle.

La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Langmuir est présentée sur la figure III.A.9. Le tableau III.A.3 regroupe les paramètres calculés par ce modèle.

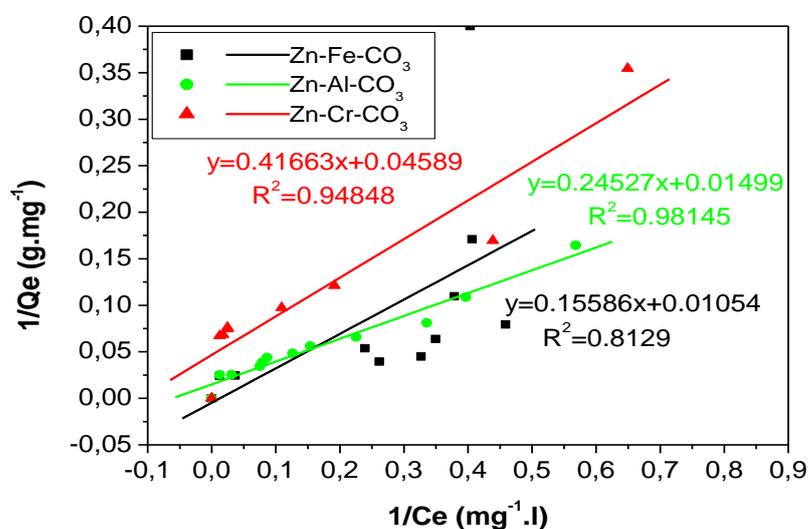


Figure III.A.9. Modélisation des isothermes d'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) utilisant l'équation de Langmuir ; (pH=5.3, V=20 ml, C_i=20 mg/L, T=25 °C).

III.A.3.5.2 Modèle de Freundlich

C'est un modèle semi empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant ; la relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement.

Les hypothèses sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés ;
- Interactions possibles entre molécules adsorbées ;
- Surface hétérogène.

Elle est formulée par la relation suivante (Freundlich 1906) :

$$Q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad \text{Equation (III.A.16)}$$

C_e : Concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

Q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de solide adsorbant (mg/g).

Le coefficient k_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0.5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée au faible ($n > 1$) (Hamdaoui and Naffrechoux 2007).

En traçant $[\log Q_e]$ en fonction de $[\log C_e]$, on obtient des courbes représentées par la figure III.A.10 correspondant à l'expression linéaire du modèle de Freundlich (Freundlich 1906).

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F \quad \text{Equation (III.A.17)}$$

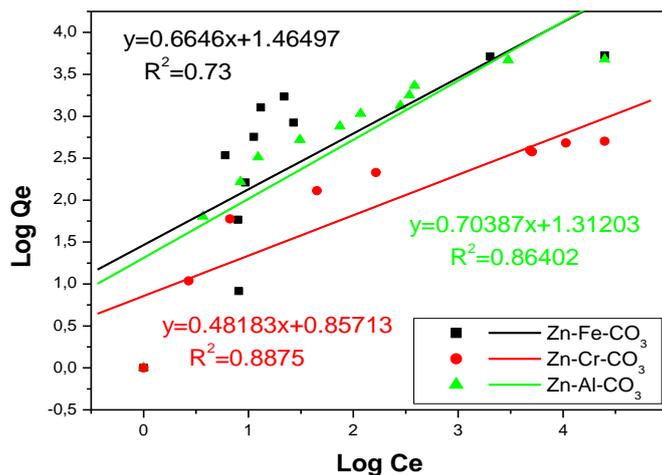


Figure III.A.10. Modélisation des isothermes d'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al) utilisant l'équation de Freundlich ; (pH=5.3, V=20 ml, Ci=20 mg/L, T=25 °C).

Les paramètres du modèle de Freundlich sont récapitulés dans le tableau III.A.3

Tableau III.A.3. Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich lors de l'adsorption de CI sur Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al).

		Zn-Cr-CO ₃	Zn-Al-CO ₃	Zn-Fe-CO ₃
Freundlich	k _F	2.34	3.71	5.21
	n	2.05	1.40	1.61
	R ²	0.88	0.86	0.73
	χ ²	72.33	206.31	145.32
	Δq	0.2273	0.54	0.1404
	RMSE	4.20	14.16	10.53
Langmuir	Q _{max} (mg g ⁻¹)	21.79	66.71	94.87
	b (l/mg)	0.110	0.061	0.067
	R ²	0.94	0.98	0.81
	χ ²	2.73	79.95	21.22
	Δq	0.0539	0.0034	1.70
	RMSE	1.66	14.0408	14.86

En se basant sur les coefficients de corrélation et les valeurs des erreurs calculées (Δq, χ², RMSE), l'adsorption obéit au modèle de Langmuir, ce dernier permet le calcul de la capacité d'adsorption maximale du matériau.

Les matériaux considérés présentent des capacités différentes qui diminuent dans l'ordre : Zn-Fe-CO₃ > Zn-Al-CO₃ > Zn-Cr-CO₃ ; ce comportement peut être attribué aux propriétés structurales particulières de chaque matériau. Comme confirmé par BET, la surface a diminué dans le même ordre.

Bien que les valeurs calculées de n (entre 0 et 10) indiquent que l'adsorption de CI est favorable pour les trois matériaux, les valeurs des erreurs calculées (Δq, χ², RMSE) sont plus élevées que celle obtenues pour le modèle de Langmuir.

III.A.4 Etude par FTIR

Les spectres infrarouges des phases Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al), avant et après adsorption de CI ont été enregistrés dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹ (figure III.A.11).

Les spectres (d), (e) et (f) de la figure IV.A.11 montrent les résultats de Zn-M-CI avec (M=Fe, Cr ou Al) respectivement, après adsorption du colorant, au pH donné de la solution. Les spectres Zn-M-CI avec (M=Fe, Cr ou Al) mettent en relief un certain nombre d'altérations des bandes d'absorption avec quelques-unes qui disparaissent tandis que d'autres qui se

décalent. Ces caractéristiques spectrales confirment la rétention de la molécule de CI par les matériaux.

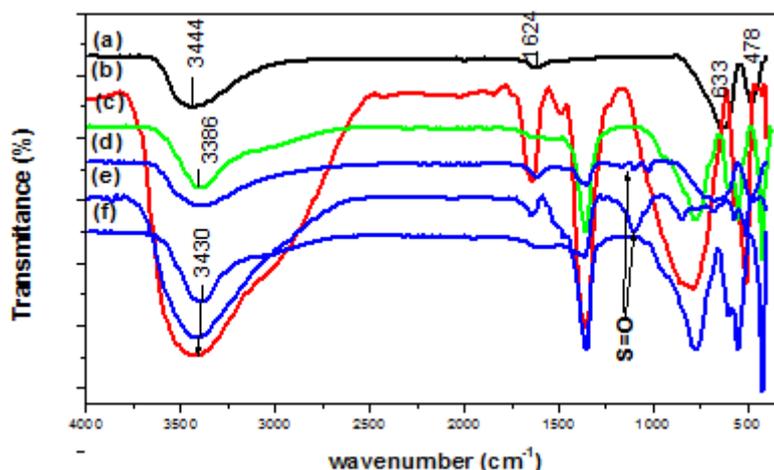


Figure III.A.11. Spectres FTIR de : (a) Zn-Fe-CO₃, (b) Zn-Cr-CO₃, (c) Zn-Al-CO₃, (d) Zn-Fe-Cl, (e) Zn-Cr-Cl et (f) Zn-Al-Cl.

Les bandes d'adsorption apparaissant aux environs de 1360 et 1620 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration d'étirement de la liaison C=C appartenant à un cycle aromatique, tandis que les bandes à 1635 et 1065 cm⁻¹ sont attribuées à celles de la liaison C=O et C≡N respectivement (Elkhatabi et al. 2013), la bande caractéristique de l'anion carbonate est mise en évidence avec une diminution considérable de l'intensité montrée dans le spectre (e) par rapport au spectre (b), et qui confirme le fait que les anions carbonates des couches intercalaires ont été déplacés (Alexandrica et al. 2015). Des bandes entre 1000-1125 cm⁻¹ apparaissent, suggérant que les groupements sulfonés (SO₂) et sulfoxydes (S=O) sont impliqués dans l'adsorption de IC.

Les spectres FTIR montrent que l'adsorption d'IC peut avoir lieu à l'aide des matériaux étudiés.

III.A.5 Etudes par analyse TG/DSC

Les courbes TG et DSC de Zn-Fe-CO₃, Zn-Fe-Cl et le colorant CI seul sont illustrées dans la figure III.A.12.

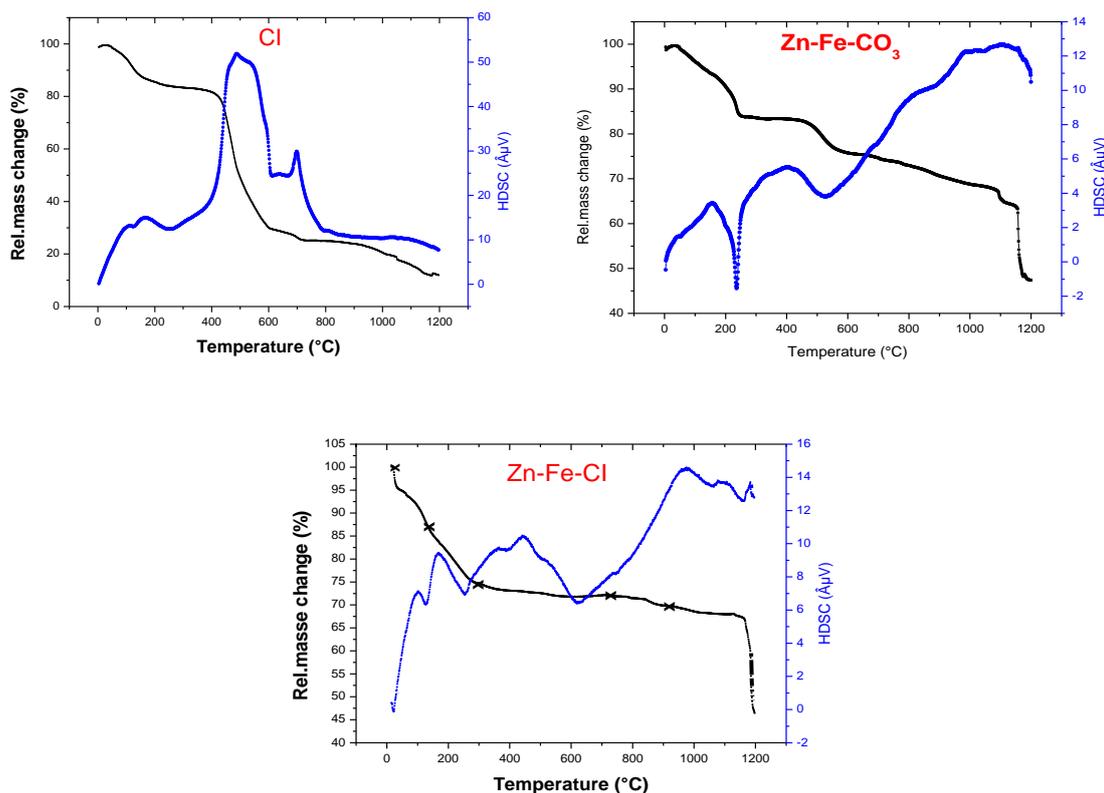


Figure III.A.12. Courbes ATG/DSC du colorant CI seul, de [Zn-Fe-Cl] et [Zn-Fe-CO₃].

Les résultats de l'examen des courbes montrent une décroissance de la masse associée aux pics DSC en fonction de la température ; le thermogramme de [Zn-Fe-Cl] est différent de celui de [Zn-Fe-CO₃], ce qui confirme la rétention de Cl. L'évolution thermique, sous air, montre des pertes de masses consécutives pour lesquelles les points d'inflexion coïncident avec des températures correspondant aux minima et maxima dans la DSC. Une première perte de masse d'environ 26% à 225 °C, une perte associée à deux pics endothermiques, l'un à 120 °C et l'autre à 225 °C correspondant à la perte de l'eau superficielle et de l'eau localisées dans l'espace interlamellaire.

Dans l'intervalle 225-600 °C, une perte de masse de 3% qui est une combinaison de la décarbonatation et de la déshydroxylation du matériau; une destruction qui a eu lieu dans la même gamme de température que celle de la matrice de départ [Zn-Fe-CO₃] à 525 °C. Cela peut s'expliquer par la grande distance interfoliaire obtenue après l'adsorption du colorant. Un pic exothermique apparaît autour de 425 °C, dû à la formation de mono-oxydes.

Dans le thermogramme de CI, il est à noter que deux pics exothermiques nets ont lieu à 450 °C et à 600 °C, ces deux mêmes pics ont été obtenus à des températures plus élevées pour

le colorant CI encapsulé [Zn-Fe-CI].ce qui nous laisse prédire que Les HDL stabilisent CI et retardent la combustion des molécules adsorbées.

De plus, au delà de 600 °C, la perte de masse est faible lorsque le colorant est retenu, coïncidant avec un pic endothermique observé sur la courbe DSC, cela correspond probablement à l'élimination d'un fragment, qui contient du soufre sous forme de SO₂ en raison de sa diffusion lente dans la matrice d'oxyde (Lakraimi et al. 2006) ; un pic exothermique apparait, dû à la cristallisation et à la formation d'oxydes mixtes, ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₃O₄ et Fe₂O₃, comme le montre la figure III.A.13. Des phénomènes similaires ont déjà été rapportés pour les matériaux de ce type. (Elkhatabi et al. 2018).

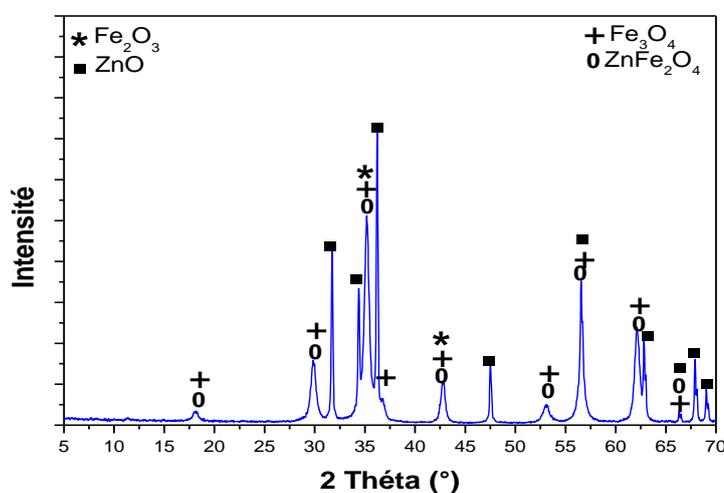


Figure III.A.13. Diffractogramme des rayons X de la phase [Zn-Fe-CI] calcinée à 700°C.

Partie B. Rétention de deux colorants (RC et CI) par Zn-Fe-CO₃ (Co-adsorption)

III.B.1 Conditions opératoires

III.B.1.1 Choix des longueurs d'ondes

Une solution binaire d'un mélange équimolaire des deux colorants de concentrations 30 mg/L a été analysée par spectroscopie UV/Visible, dans un domaine de longueurs d'ondes compris 350 et 700 nm, afin d'observer si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant.

Le résultat est présenté sur la figure III.B.1.

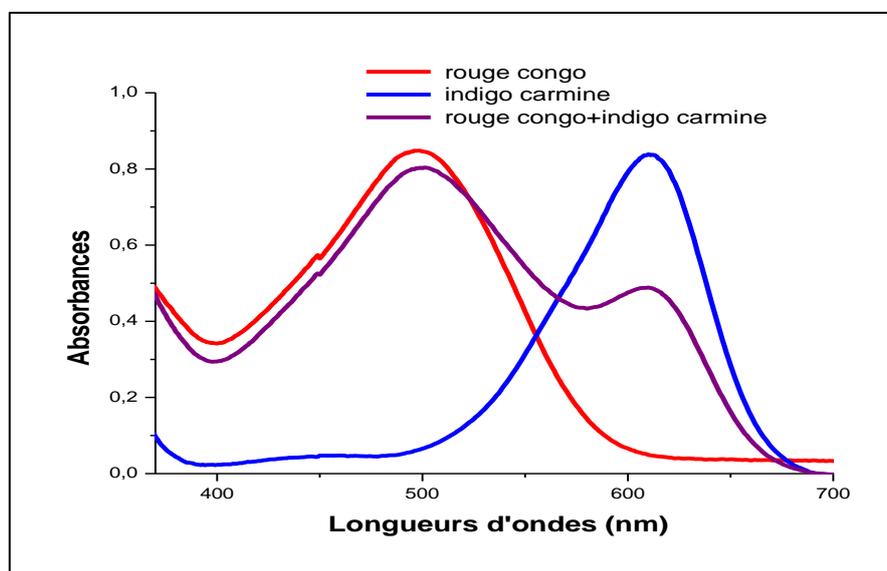


Figure III.B.1. Evolution des spectres d'absorption de CI, RC et le mélange

Les spectres d'absorption de l'indigo Carmine et du rouge Congo montrent des valeurs à $\lambda_{\max 1}=610\text{nm}$ et $\lambda_{\max 2}=497\text{nm}$ respectivement. Dans le cas du mélange binaire, le spectre met en évidence deux fortes bandes correspondent à ces λ_{\max} . Cela veut dire que, même mis en compétition, chaque colorant absorbe à sa longueur d'onde maximale caractéristique. Toutefois, nous devons aussi prendre en compte l'absorption résiduelle du colorant RC à $\lambda_{\max 1}$ et vice versa.

III.B.1.2 Etablissements des courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage sont déterminées à partir du dosage par spectrométrie UV-Visible du colorant CI (et respectivement RC) pour les deux longueurs d'ondes caractéristiques $\lambda_{\max 1}=610$ et $\lambda_{\max 2}=497$ nm. Ce qui fait que chaque colorant dispose de deux courbes d'étalonnage. Le tracé de ces quatre courbes est représenté sur la figure III.B.2.

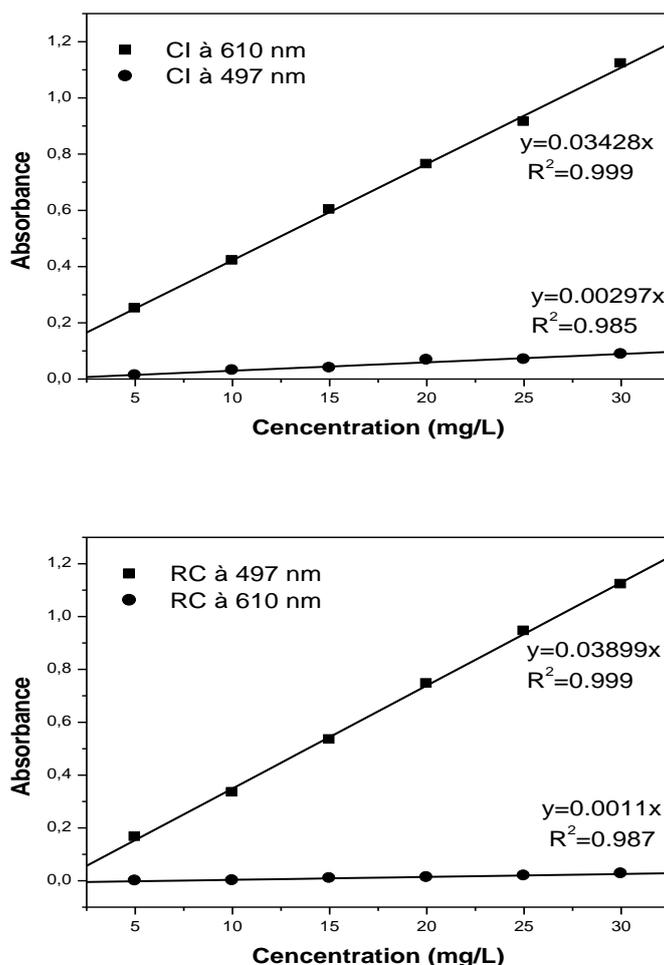


Figure III.B.2. Courbes d'étalonnage à 610nm et 497nm, pour chacun des colorants.

Les concentrations à l'équilibre C_{CI} et C_{RC} dans le mélange de colorants en compétition sont déduites par les résolutions de système d'équation suivant :

$$A_{\lambda_{\max 1}} = 0.03428C_{CI} + 0.0011C_{RC} \quad \text{Equation (III.B.1)}$$

$$A_{\lambda_{\max 2}} = 0.03899C_{RC} + 0.00297C_{CI} \quad \text{Equation (III.B.2)}$$

$A_{\lambda_{\max 1}}$ et $A_{\lambda_{\max 2}}$ sont les absorbances à l'équilibre pour les longueurs d'onde maximales des deux colorants.

C_{CI} et C_{RC} : sont les concentrations à l'équilibre des colorants CI et RC respectivement dans le mélange en compétition.

III.B.1.3 Paramètres considérés

Nous avons utilisé la phase HDL carbonatée ($Zn-Fe-CO_3$) afin de déterminer les quantités fixées de colorants avec les solutions de concentration donnée. Pour chaque expérience, 0,02 g de matériau ont été mélangés à 20 mL de solution du mélange binaire, équimolaire, de CI et RC, à pH naturel de la solution et à la concentration désirée. Le tableau III.B.1 regroupe les quantités utilisées pour chaque concentration du mélange.

Tableau III.B.1. Quantités de CI et RC nécessaires pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg/l)	Quantité de CI (mg)	Quantité de RC (mg)
10	04.0098	05.9901
30	12.0295	17.9704
50	20.0491	29.9508
80	32.0786	47.9213
100	40.0983	59.9016
120	48.1180	71.8819
150	60.1475	89.8524
200	80.1966	119.8033

III.B.2 Etude cinétique

III.B.2.1 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique nous a permis, néanmoins, d'examiner les éventuels effets de chaque co-adsorbat sur le temps d'équilibre. La suspension est mise sous agitation constante pendant des durées allant de 0 à 120 minutes à pH initial de la solution égal à $pH_i=5.8$; la concentration initiale du mélange CI et RC étant 50 mg/L. Les courbes sont représentées sur la figure III.B.3

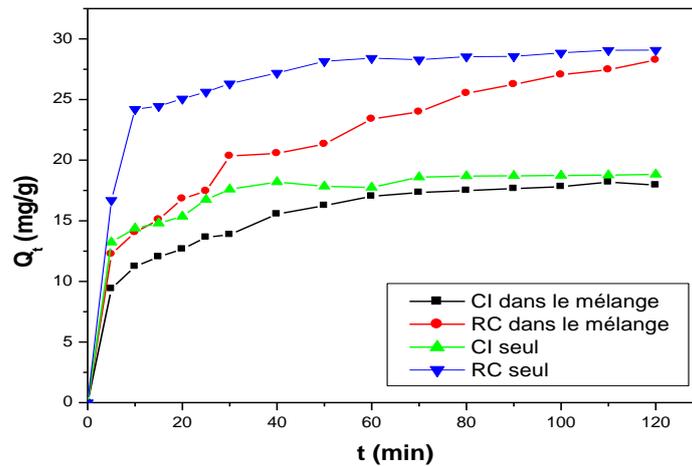


Figure III.B.3. Cinétiques de CI et RC en mono-soluté et dans le mélange binaire.

Nous constatons (figure III.B.3) que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système mono-composé simple. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en système binaire gênerait l'adsorption de l'autre sur le même support d'adsorbant.

En conclusion, l'ajout d'un co-adsorbant dans le système mono-composé simple (adsorbant-adsorbant) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre du système dans la mesure où les deux solutés en mélange pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide.

III.B.2.2 Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante (Ziane et al. 2018) :

$$A_r = \frac{(Q_t)_B}{(Q_t)_S} \quad \text{Equation (III.B.3)}$$

Avec :

$[Q_t]_B$: quantité adsorbée dans le système binaire à l'instant t ;

$[Q_t]_S$: quantité adsorbée dans le système mono-soluté au même instant t.

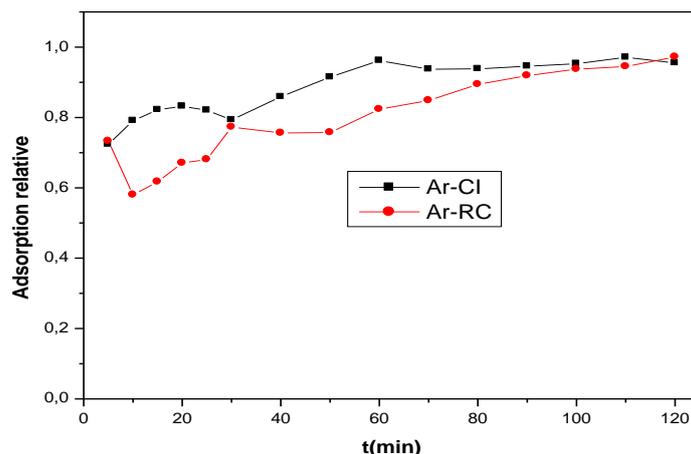


Figure III.B.4. Evolution de l'adsorption relative, en fonction du temps.

Les évolutions de l'adsorption relatives de CI (Ar-CI) et de RC (Ar-RC), en fonction du temps, sont représentées par la figure III.B.4 ; on voit que l'adsorption relative de RC, (Ar-RC), diminue fortement au début du processus, de 0,74 à 0,57 durant les premières 5 min, tandis que celle de CI, (Ar-CI), elle augmente légèrement ce qui suggère que le processus d'élimination de RC est significativement influencé par l'existence de CI en solution. Au fur et à mesure que l'expérience se déroule, les deux courbes se rejoignent.

A l'équilibre, les valeurs des adsorptions relatives de Ar-CI et Ar-RC sont inférieures à 1, tendant vers 0,95 et 0,97 respectivement. Ceci prouve que l'adsorption de CI est inhibée par la présence du RC et vice versa, comparativement à leur présence, seule, en solution.

L'adsorption sélective, ou sélectivité, de RC par rapport au CI, dans le système binaire, est obtenue en utilisant l'équation suivante (Ziane et al. 2018) :

$$S = \frac{(A_r)_{RC}}{(A_r)_{CI}} \quad \text{Equation (III.B.4)}$$

Avec :

(Ar)RC : Adsorption relative de RC

(Ar)CI : Adsorption relative de CI

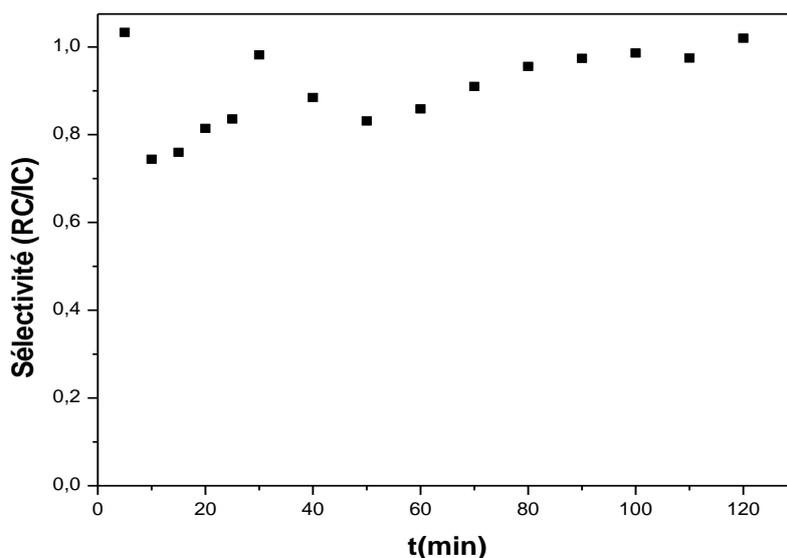


Figure III.B.5. Evolution de la sélectivité, en fonction du temps.

Comme le montre la figure III.B.5, au cours des premières minutes, la sélectivité RC / CI est très grande et au fur et à mesure que l'expérience se déroule, la sélectivité RC/CI présente une allure croissante de 0,75 à 1,02. Cela révèle que la phase $[Zn-Fe-CO_3]$ favorise l'adsorption du rouge Congo au détriment de l'indigo carmin quel que soit le temps.

III.B.2.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène de rétention de ces polluants, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution.

a. Modèle de pseudo-premier ordre

Afin de déterminer le modèle qui convient le mieux, nous avons utilisé celui du pseudo-premier ordre (Eq. III.A.10). Ses paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux III.B.2, la figure III.B.6.

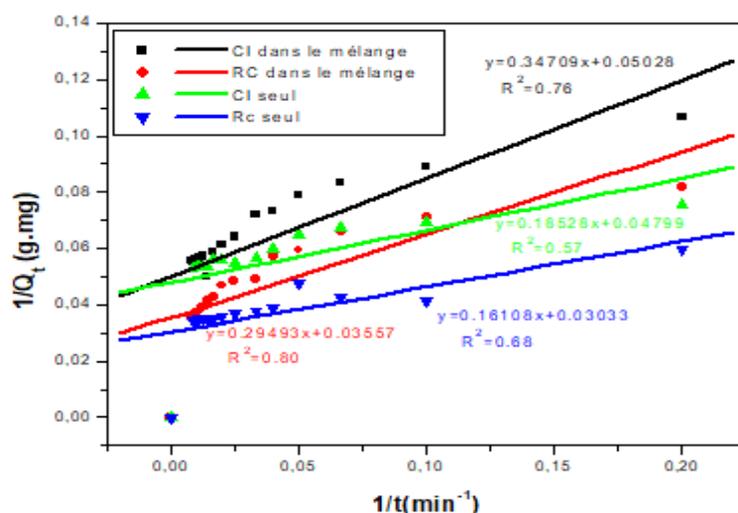


Figure III.B.6. Application du modèle de pseudo-premier ordre lors de l'adsorption de CI et RC dans le système binaire et en mono-soluté par [Zn-Fe-CO₃], avec les conditions expérimentales : T=25 °C; pH = 5.8; [CI]₀+ [RC]₀ = 50 mg/L; volume de solution = 20mL; masse d'adsorbant = 20mg.

Tableau III.B.2. Paramètres des modèles de premier et de second ordre pour CI et RC

		CI-M	RC-M	CI-Seul	RC-Seul	
Modèle 1^{er}	ordre	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	17.02	27.04	17.83	28.15
		k ₁ (min ⁻¹)	6.90	8.29	3.85	5.31
		Q _e (mg g ⁻¹)	19.88	28.11	20.83	32.97
		R ²	0.76	0.80	0.57	0.68
Modèle 2^{eme}	ordre	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	17.02	27.04	17.83	28.15
		k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.007418	0.0034	0.016714	0.009092
		Q _e (mg g ⁻¹)	19.18	29.76	19.26	29.87
		h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2.57	3.04	6.20	8.11
		R ²	0.99	0.99	0.99	0.99

b. Modèle de pseudo-seconde ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été également utilisé (Eq. III.A.12).

La vitesse initiale d'adsorption, h, lorsque t → 0 est définie comme suit :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad \text{Equation (III.B.5)}$$

Avec h, Q_e et k₂ obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t (figure III.B.7). Les paramètres de linéarisation sont présentés dans le tableau III.B.2.

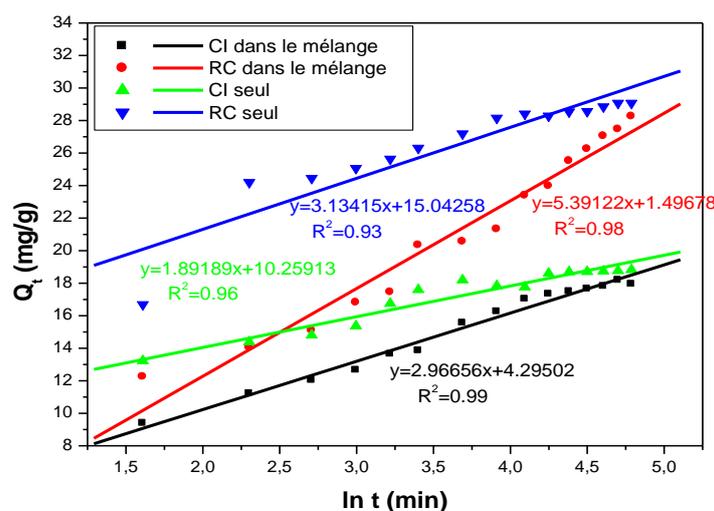


Figure III.B.7. Application du modèle de pseudo-seconde ordre à l'adsorption de CI et RC dans le système binaire et en système mono-soluté par $[Zn-Fe-CO_3]$; avec les conditions expérimentales suivantes : $T=25\text{ }^{\circ}C$; $pH = 5.8$; $[CI]_0+[RC]_0 = 50\text{ mg/L}$; volume de la solution= 20 mL ; masse d'adsorbant = 20 mg .

En examinant les résultats expérimentaux des deux modèles cinétiques (Tableau III.B.2), il apparaît que la sorption des deux colorants est mieux décrites par le modèle du pseudo-second ordre en modes mono-soluté et en mode binaire. Le tableau III.B.2 présente des valeurs des coefficients de détermination supérieure à 0,99 ; les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de la capacité de sorption à l'équilibre sont assez proches. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Par ailleurs, la vitesse de sorption initiale h est grande dans le cas de RC en modes mono-soluté et en binaire par rapport à celle du cas de CI. Il s'agit probablement d'une chimisorption ; un phénomène similaire été observé dans la sorption des colorants RB5 et RC sur une dolomie (Ziane 2015).

c. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (Eq. III.A.13.) sont illustrés sur les tableaux III.B.3, et la figure III.B.8.

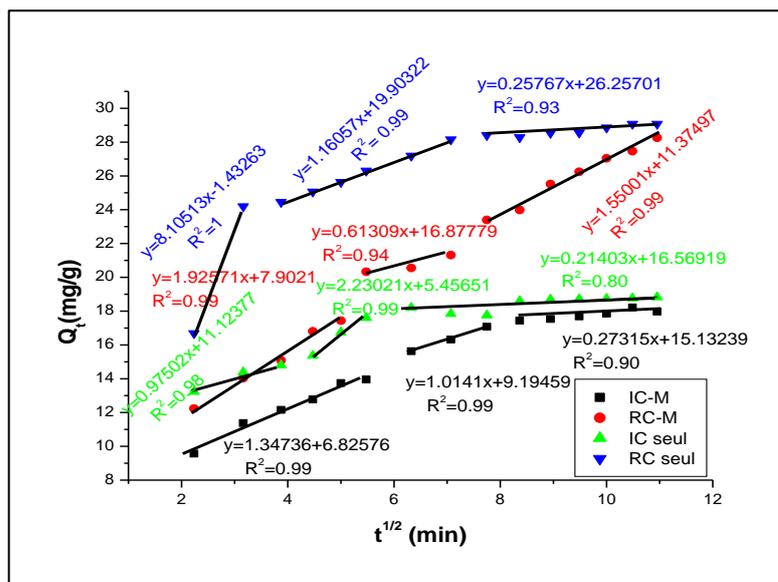


Figure III.B.8. Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de CI et de RC dans le système binaire et mono-suté par [Zn-Fe-CO₃]. Les conditions expérimentales sont : T=25 °C; pH = 5.8; [CI]_o+ [RC]_o = 50 mg/L; volume de solution = 20mL; masse d'adsorbant = 20mg.

Tableau III.B.3. Cinétique de la diffusion intra-particulaire de IC et de RC.

Diffusion intra-particulaire		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{int} (mg ⁻¹ .g.min ^{-1/2})	l (mg.g ⁻¹)	R ²
CI-M	1 ^{er} étape	17.02	1.34	6.82	0.99
RC-M		27.04	1.92	7.90	0.99
CI-seul		17.83	0.97	11.12	0.98
RC-seul		28.15	8.10	1.43	1
CI-M	2 ^{ème} étape	17.02	1.01	9.19	0.99
RC-M		27.04	0.61	16.87	0.94
CI-seul		17.83	2.23	5.45	0.99
RC-seul		28.15	1.16	19.90	0.99
CI-M	3 ^{ème} étape	17.02	0.27	15.13	0.90
RC-M		27.04	1.55	11.37	0.99
CI-seul		17.83	0.21	16.56	0.80
RC-seul		28.15	0.25	26.25	0.93

Les tracés des courbes : $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois parties bien distinctes ; une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre,

par la suite, un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives ; la première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe du matériau et correspond à la diffusion des molécules de soluté dans la couche limite, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Enfin le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

Les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau III.B.3, sont supérieurs à 0,94 et confirment bien la diffusion intra-particulaire.

d. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad \text{Equation (III.B.6)}$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton ([Chien and Clayton 1980](#)) supposent $\alpha\beta t \gg 1$. En appliquant les conditions : $Q_t=0$, à $t=0$ et $Q_t = Q_t$ à $t=t$, l'équation (III.B.6) devient:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Equation (III.B.7)}$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln(t))$.

Les courbes sont représentées sur la figure III.B.9, tandis que les paramètres α , β et R^2 sont regroupés dans le tableau III.B.4.

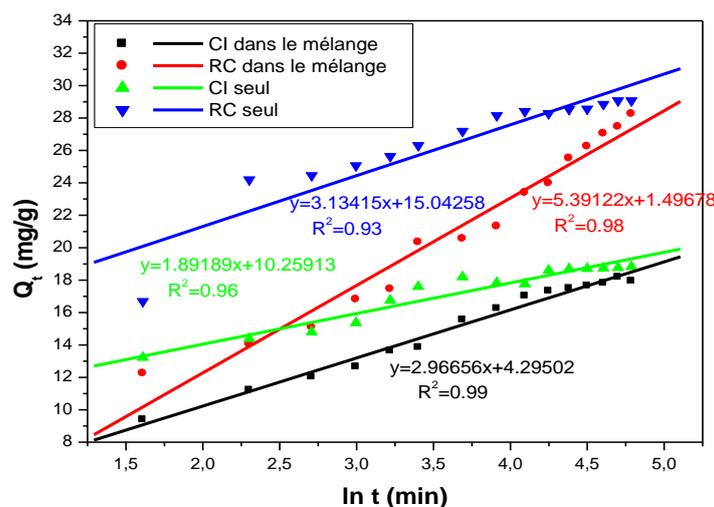


Figure III.B.9. Application du modèle d'Elovich lors de l'adsorption de IC et RC dans le système binaire et en mono-soluté par [Zn-Fe-CO₃]. Conditions expérimentales : T=25 °C; pH = 5.8; [CI]₀+ [RC]₀ = 50 mg/L; volume de solution = 0mL; masse d'adsorbant = 20mg.

Tableau III.B.4. Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich lors de l'adsorption de IC et RC.

Modèle d'Elovich	α (mg/g min)	β (g/mg)	R ²
CI-M	4.620	0.337	0.99
RC-M	7.129	0.185	0.98
CI-seul	555.99	0.528	0.96
RC-seul	380.37	0.319	0.93

Les résultats montrent que ce modèle convient également car R² est > 0,93, ceci prouve également qu'on a affaire à une chimisorption, car ce modèle s'applique pour ce type d'adsorption. La valeur du paramètre α dans le mode binaire est grande dans le cas de RC par rapport à CI, ceci confirme que la vitesse initiale est importante dans le cas de l'adsorption de RC en mode binaire par rapport à CI. Le fait que les valeurs de β relatives à CI soient plus élevées montre qu'il est plus facile de le désorber, comparativement au rouge Congo, β étant la constante de désorption.

III.B.3 Isotherme d'adsorption dans les conditions équimolaires

Les isothermes en modes mono-soluté et binaire de l'adsorption de CI et RC sont portées sur la figure III.B.10 ; nous constatons que les valeurs des quantités maximales adsorbées des

éléments considérés par un gramme en mélange sont inférieures à celles mesurées en élément pur et l'adsorption de RC dans le mélange est la plus importante, nous sommes arrivés à obtenir la séquence suivante : mono-soluté (RC) > binaire (RC) > mono-soluté (CI) > binaire (CI) ;

Les isothermes correspondantes à IC ont des allures traditionnelles de type L, selon Gilles (Gilles, Smith, and Huitson 1974). Contrairement au rouge Congo, les isothermes présentent une branche verticale, pour des concentrations initialement faibles. L'allure de ces courbes est, ainsi, de type H (haute affinité), selon (Gilles, Smith, and Huitson 1974). Cette évolution se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Nous remarquons que les deux colorants s'adsorbent moins bien en mode binaire. Il existe, ainsi, un effet inhibiteur qui entrave la fixation de CI et RC, lorsqu'ils sont mis en compétition. Cette diminution s'expliquerait par la rivalité existante entre ces deux polluants pour l'occupation des mêmes sites d'adsorption et ce même phénomène a été remarqué pour l'adsorption du rouge Congo et RB5 par les dolomies à 40°C (Ziane 2015).

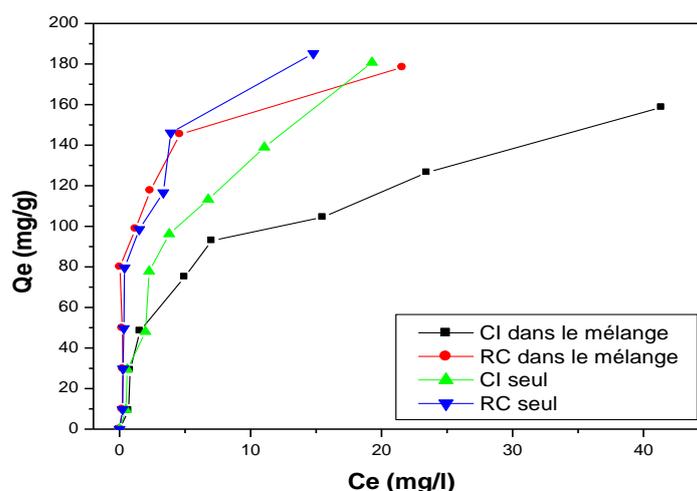


Figure III.B.10. Isothermes de CI et RC en mode mono-soluté et dans le mélange binaire.

III.B.3.1 Description de l'adsorption en mode binaire et en mode mono-soluté

L'interaction de deux composants dans un mélange binaire pourrait être évaluée par le rapport de la capacité d'adsorption d'un composant dans la solution binaire au même composant lorsqu'il est seul (Hassaninejad-Darzi et al. 2017). Dans le système multi-composants, il faut tenir compte de trois types d'effets, à savoir : synergique, antagonisme et non-interaction (Agarwal, O'Regan, and Wong 2013). Si $(Q_t)_B$ est la quantité d'un colorant adsorbée dans le mélange et $(Q_t)_S$ sa quantité adsorbée lorsqu'il est seul dans la solution alors :

$$(FC) = (Q_t)_B / (Q_t)_S \quad \text{Equation (III.B.8)}$$

(FC) s'appelle le **Facteur de compétition**

1. $(Q_i)_B / (Q_i)_S > 1$, l'effet du composant dans la solution mixte est supérieur à son effet individuel et l'adsorption est favorable.

2. $(Q_i)_B / (Q_i)_S < 1$, l'effet du composant dans la solution mixte est inférieur à son effet individuel et l'adsorption est réduite.

3. $(Q_i)_B / (Q_i)_S = 1$, l'effet du mélange de composant en solution n'est ni plus ni moins que celle de son effet individuel.

L'évolution de ce rapport est présentée dans le tableau IV.12.

Tableau III.B.5: facteur de compétition (FC) dans le système binaire pour IC et RC

CI seul (mg/g)	CI mélange (mg/g)	RC seul (mg/g)	RC mélange (mg/g)	FC	
				CI	RC
180.72	158.62	185.21	178.39	0.87	0.96

Le rapport est inférieur à 1 dans les deux cas : de l'indigo carmine (CI) et le rouge congo (RC). Ceci prouve que la présence de l'un des colorant entrave la fixation de l'autre.

III.B.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire équimolaire

Les modèles classiques de Langmuir et Freundlich rendent peu compte dans le cas des mélanges de solutés dans une solution aqueuse.

Des modèles multi-constituants sont alors proposés, chacun de ces modèles a été établi à partir d'hypothèses effectuées sur les mécanismes d'adsorption. Compte tenu de la forme des isothermes obtenues en mono constituant et en mélange binaire. Ces modèles sont purement théoriques et dérivent le plus souvent des relations d'équilibre notamment ceux des systèmes monocomposés simples.

Dans cette présente étude, nous nous proposons donc de présenter les modèles de compétition les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

III.B.3.2.1 Modèle de Langmuir généralisé

Le modèle de Langmuir généralisé repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir à un seul constituant : une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales. Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter

les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients de Langmuir calculés pour des produits purs.

Le modèle de Langmuir généralisé est représenté sous la forme suivante :

$$Q_{e,i} = \frac{Q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_j K_j C_{e,j}} \quad \text{Equation (III.B.9)}$$

$Q_{\max,i}$: quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur (mg/g) ;

$K_{L,i}$: constante de Langmuir de l'espèce i en produit pur (L.mg⁻¹) ;

$Q_{e,i}$: quantité de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g);

$C_{e,i}$: quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).

Pour des mélanges binaires, plusieurs auteurs (Ziane et al. 2018; Chouchane 2010; Cay, Uyanık, and Özaşık 2004) ont repris l'équation de Langmuir généralisée sous la forme :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{\max 1} K_{L1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad \text{Equation (III.B.10)}$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{\max 2} K_{L2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad \text{Equation (III.B.11)}$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de CI adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de RC adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

$Q_{\max 1}$: Quantité de IC adsorbée à saturation (mg/g)

$Q_{\max 2}$: Quantité de CI adsorbée à saturation (mg/g)

C_{e1} : Concentration de CI à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de RC à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de CI

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de RC.

La modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes moncomposés simples a été effectué par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origine (Version 8).

Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption de CI et de RC seuls sur les HDL sont donnés dans le tableau III.B.6.

Tableau III.B.6. Paramètres du modèle de Langmuir pour IC et RC chacun seuls.

	CI		RC
$Q_{\max 1}$ (mg/g)	222.89	$Q_{\max 2}$ (mg/g)	186.52
K_{L1} (L/mg)	0.17	K_{L2} (L/mg)	0.85
R^2	0.96	R^2	0.89

L'application du modèle de Langmuir généralisé est représentée par la figure III.B.11.

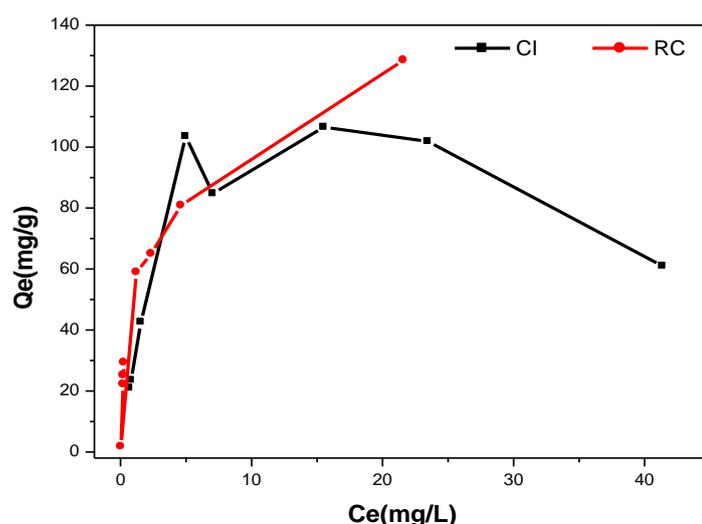


Figure III.B.11. Modèle de Langmuir généralisé appliqué au mélange binaire équimolaire CI-RC.

La figure III.B.11, montre que pour le mélange binaire équimolaire CI-RC, le modèle de Langmuir généralisé exprime une inversion de sélectivité alors que les résultats expérimentaux montrent une affinité très marquée pour RC sur toute la gamme de concentrations.

L'adsorption dominante de RC ne se retrouve plus dans le mélange où il est en défaut ; dans ce cas, le modèle prédit l'inverse de l'expérience.

En effet, en binaire, d'après Suzuki (M. Suzuki 1993), ce modèle donne des résultats satisfaisants si les capacités maximales des deux espèces soient sensiblement les mêmes :

$$Q_{\max,1} = Q_{\max,2}.$$

Pour le cas inverse, il est souvent rapporté que ce modèle ne concorde pas avec les résultats expérimentaux (Ziane et al. 2018; Chouchane 2010; LeVan & Vermeulen 1981; Covelo, Vega, & Andrade 2007).

Jain et al. (Jain & Snoeyink 1973) ont proposé un modèle dérivé pour un système binaire (équation de Langmuir généralisée et modifiée) :

$$Q_{e1} = \frac{(Q_{\max 1} - Q_{\max 2})K_{L1}C_{e1}}{1 + K_{L1}C_{e1}} + \frac{Q_{\max 2}K_{L1}C_{e1}}{1 + K_{L1}C_{e1} + K_{L2}C_{e2}} \quad \text{Equation (III.B.12)}$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{\max 2}K_{L2}C_{e2}}{1 + K_{L1}C_{e1} + K_{L2}C_{e2}} \quad \text{Equation (III.B.13)}$$

L'application du modèle de Langmuir généralisée et modifiée (version 2) sur nos données expérimentales est représentée par la figure III.B.12.

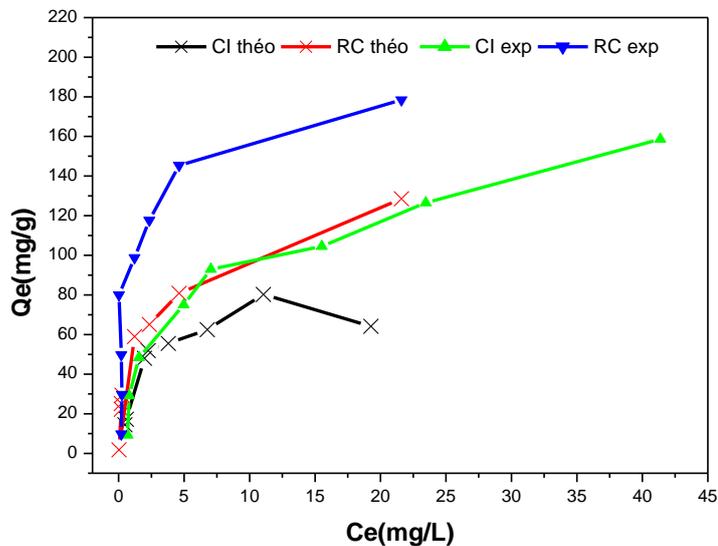


Figure III.B.12. Isothermes expérimentales du modèle de Langmuir généralisé et modifié pour le mélange binaire équimolaire (CI et RC).

La version modifiée du modèle de Langmuir généralisé donne de meilleurs résultats. Pour le RC l'allure de la courbe est presque semblable à celle de l'expérimentale (Figure III.B.12).

Par contre pour le CI, la différence se situe au niveau des valeurs théoriques des concentrations résiduelles supérieures à 10 mg/L, cela est probablement dû aux erreurs de mesures des différents paramètres (Figure III.B.12).

III.B.3.2.2 Modèle de Langmuir étendu

Le modèle de Langmuir étendu suppose que la compétition entre différents composés dépend seulement de la proportion des concentrations des solutés, et peut être appliqué pour prévoir le comportement de l'adsorption du composé dans un système multi-composé, en exploitant les paramètres des composés caractérisant l'adsorption en système de corps purs.

Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante (Al Mardini 2008) :

$$Q_{ei} = \frac{Q_{\max i} K_{\text{ads}}(i) C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{\text{ads}}(j) C_{ej}} \quad \text{Equation (III.B.12)}$$

Le modèle de Langmuir étendu pour un système binaire est représenté sous la forme suivante :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{\max 1} K_{\text{ads}}(1) C_{e1}}{1 + K_{\text{ads}}(1) C_{e1} + K_{\text{ads}}(2) C_{e2}} \quad \text{Equation (III.B.13)}$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{\max 2} K_{\text{ads}}(2) C_{e2}}{1 + K_{\text{ads}}(1) C_{e1} + K_{\text{ads}}(2) C_{e2}} \quad \text{Equation (III.B.14)}$$

Q_{e1} : quantité adsorbée de CI à l'équilibre.

Q_{e2} : quantité adsorbée de RC à l'équilibre.

$K_{\text{ads}}(1)$: constante d'adsorption de CI.

$K_{\text{ads}}(2)$: constante d'adsorption de RC.

C_{e1} : concentration à l'équilibre de CI.

C_{e2} : concentration à l'équilibre de RC.

$Q_{\max 1}$: quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche de CI.

$Q_{\max 2}$: quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche de RC.

La forme linéaire de l'équation III.B.12 est :

$$\frac{C_{e1}}{Q_{e1}} = \frac{C_{e1}}{Q_{\max 1}} + \frac{1}{Q_{\max 1} \cdot K_{\text{ads}}(1)} + \frac{K_{\text{ads}}(2) \cdot C_{e2}}{Q_{\max 1} \cdot K_{\text{ads}}(1)} \quad \text{Equation (III.B.15)}$$

Selon le traitement avec le logiciel mathématique « Maple » on obtient les constantes de Langmuir étendu dans le cas de la coadsorption de IC et RC (Tableau III.B.7)

Tableau III.B.7. Paramètres du modèle de Langmuir étendu pour CI et RC

CI		RC	
$Q_{\max 1}$ (mg/g)	127.38	$Q_{\max 2}$ (mg/g)	178.89
$K_{\text{ads}}(1)$ (L/mg)	0.21	$K_{\text{ads}}(2)$ (L/mg)	0.68
R^2	0.96	R^2	0.98

D'après le tableau III.B.7, les valeurs des coefficients de détermination étant supérieures à 0,964 ; ceci montre que le modèle de Langmuir étendu appliqué aux conditions équimolaires, s'applique convenablement pour les isothermes d'adsorption compétitive. Une comparaison des coefficients de corrélation résultant de paramètres du mode simple (tableau III.B.6) et du mode binaire (Tableau III.B.7) montre qu'il existe un écart significatif entre eux. Cela prouve que les paramètres en système binaire prennent en compte la rivalité entre les colorants pour l'occupation des sites d'adsorption.

III.B.4 Grandeurs thermodynamiques

La température a deux effets principaux :

- 1- l'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution (Dogan et al., 2006).
- 2- un changement dans la température provoque un changement de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en changeant les énergies des particules d'adsorbant (Nandi et al., 2009; Goswami, and Purkait 2009).

L'adsorption est un phénomène qui peut être exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées (Rytwo and Ruiz-Hitzky 2003). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Par ailleurs, l'évaluation de ΔG (énergie libre de Gibbs) permet de prévoir la spontanéité (ou pas) d'un processus, tandis que grâce à ΔS , on peut apprécier le degré de désordre du couple adsorbant-adsorbant.

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption des colorants, les expériences ont été faites à différentes températures (25, 35, 55 °C) en utilisant 20 mg d'adsorbant et 20 mL d'adsorbant d'une concentration initiale du mélange binaire équimolaire de 200 mg/L.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H/RT) + (\Delta S/R) \quad \text{Equation (III.B.16)}$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Equation (III.B.17)}$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln(K_d)$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

A partir de la figure III.B.13, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation.

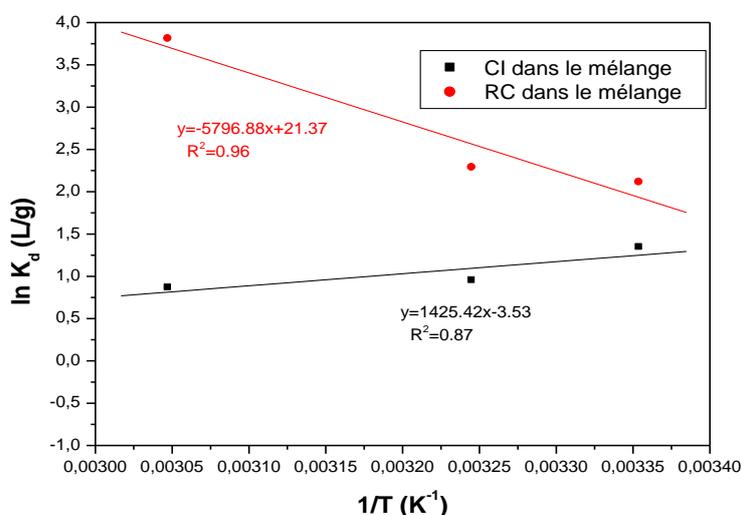


Figure III.B.13. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de IC et de RC dans le mélange binaire. Conditions expérimentales : $t = 60$ min, $\text{pH} = 5.8$, $[\text{CI}]_0 + [\text{RC}]_0 = 200$ mg/L, volume de solution = 20 mL, quantité d'adsorbant = 20 mg.

Le tableau III.B.8 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation.

Tableau III.B.8. Grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation

	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	35 °C	55 °C
CI	-11.85	-0.029	-3.20	-2.91	-2.33
RC	48.19	0.17	-2.49	-4.19	-7.59

L'adsorption compétitive des deux colorants conduit à des valeurs négatives des trois paramètres ΔH , ΔS , ΔG dans le cas de CI et indiquent que la réaction est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est

important par rapport à celui dans la solution. Par ailleurs, l'examen des valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption (<40 kJ/mol) montre qu'il s'agit d'une physisorption (Gherbi 2008). La valeur de ΔS est négative et montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution. On remarque aussi, que ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et est défavorisée lorsque la température devient élevée (Talidi 2006).

Dans le cas de RC, les valeurs positives de ΔH , montrent le caractère endothermique ; le matériau a, ainsi, besoin d'absorber plus de chaleur pour fixer le rouge Congo.

La valeur positive de ΔS indique qu'on a affaire à un système désordonné.

Les valeurs négatives de ΔG pour le deux colorants RC et IC, impliquent la spontanéité du processus de fixation de ces colorants. Les évolutions de ΔH , ΔS , ΔG montrent que l'indigo carmine s'adsorbe physiquement et le rouge Congo s'adsorbent chimiquement à la surface de la phase Zn-Fe-CO₃.

III.2 Conclusion

Ce chapitre a pour objectif d'aborder une étude expérimentale d'une adsorption en deux systèmes différents : système en mono-composé simple (un seul colorant en solution) et en mélange de deux colorants, ce dernier cas donnant lieu à une adsorption compétitive. Les matériaux utilisés comme adsorbants sont des hydroxydes double lamellaire à base de zinc pour l'élimination de certains polluants organiques susceptibles d'être présents dans les effluents industriels. Nous avons choisi comme colorants l'indigo carmin (CI) et le rouge Congo (RC).

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié la possibilité de récupérer le colorant IC en utilisant les phases Zn-M-CO₃ avec (M=Fe, Cr ou Al). Les dosages ont été effectués par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 610 nm. Les paramètres considérés afin d'aboutir à une optimisation sont : le pH naturel de la solution : 5,3 ; les temps de contacts à l'équilibre : 40, 55 et 15 min pour Zn-Cr-CO₃, Zn-Al-CO₃ et Zn-Fe-CO₃ respectivement.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire et les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients R² étant supérieurs à 0,970. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

Dans la deuxième partie de ce travail, la phase Zn-Fe-CO₃ qui a donné un meilleur rendement d'adsorption en corps purs simples (système mono-soluté) par rapport au Zn-Cr-CO₃ et Zn-Al-CO₃ a été utilisée pour la suite de l'adsorption de l'indigo carmine (CI) en compétition avec le rouge Congo (RC) à pH dans lequel se trouve la solution du mélange équimolaire (pHi=5.8).

D'une manière générale, les vitesses d'adsorption des deux polluants, en système mono-soluté ou en système binaire, évoluent selon la séquence suivante :

$$\text{Mono-soluté (RC)} > \text{binaire (RC)} > \text{mono-soluté (CI)} > \text{binaire (CI)}.$$

Les cinétiques d'adsorption relatives à ces deux polluants pris individuellement et en compétition sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation jugés suffisants (R²>0.94). Les coefficients de détermination de la diffusion intra-particulaire et celles du modèle d'Elovich sont aussi élevés, confirmant la validité de ces modèles. Le fait que les valeurs de β relatives à CI sont plus élevées montre qu'il est plus facile de le désorber, comparativement au rouge Congo.

Les isothermes d'adsorption des deux colorants obtenus dans le système binaire équimolaire montrent globalement que le colorant RC reste le plus adsorbé et que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre du système mono-composé simple. Dans ces conditions les deux solutés en mélange rentrent en compétition vis-à-vis des sites actifs d'adsorbant où ils peuvent exister encore d'autres éventuelles interactions adsorbat/co-adsorbat.

La modélisation des isothermes obtenues dans les conditions équimolaires a confirmé la complexité du problème de compétition et souligne la complexité du sujet. En effet, nous avons montré comment nous pouvons représenter approximativement le mélange avec le modèle Langmuir généralisé, ce donne une inversion de sélectivité. De plus, l'approche Langmuir généralisée et modifiée a donné une isotherme plus au moins proche de l'expérimentale. En revanche, l'application du modèle de Langmuir étendu, montre clairement qu'il ajuste de façon acceptable les phénomènes d'adsorption compétitive.

Les valeurs négatives de ΔG pour RC et pour CI, impliquent la spontanéité du processus de fixation de ces colorants. Les évolutions de ΔH , ΔS , ΔG montrent que l'indigo carmine s'adsorbe physiquement et le rouge Congo s'adsorbe plutôt chimiquement à la surface de la phase Zn-Fe-CO₃.

Références bibliographiques

A

- Agarwal, Ravi P, Donal O'Regan, and Patricia J Y Wong. (2013). Positive Solutions of Differential, Difference and Integral Equations. Ed. Kluwer academic publishers
- Alexandrica, Maria Celina, Mihaela Silion, Doina Hritcu, and Marcel Ionel Popa. (2015). Layered double hydroxides as adsorbants for anionic dye removal from aqueous slutions. *Environmental Engineering & Management Journal*, 14 (2), pp.381-388
- Alventosa-deLara, Elena, Sergio Barredo-Damas, Elena Zuriaga-Agustí, María Isabel Alcaina-Miranda, and María Isabel Iborra-Clar. (2014). Ultrafiltration Ceramic Membrane Performance during the Treatment of Model Solutions Containing Dye and Salt. *Separation and Purification Technology*, 129, pp. 96-105.
- Annadurai, G, Ruey-Shin Juang, and D J Lee. (2003). Adsorption of Heavy Metals from Water Using Banana and Orange Peels.” *Water Science and Technology*, 47 (1), pp.185-90.
- Assabbane, A, Y Ait-Ichou, and N Barka. (2011). Photocatalytic Degradation of Patent Blue V by Supported TiO₂: Kinetics, Mineralization, and Reaction Pathway. *Chem Eng Commun*, 198, pp. 1233-43.
- Atkins, Peter William, and Julio De Paula. (2014). *Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change*. Ed. WH Freeman and companys
- Attia, Amina A, Badie S Girgis, and Soheir A Khedr. (2003). Capacity of Activated Carbon Derived from Pistachio Shells by H₃PO₄ in the Removal of Dyes and Phenolics. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 78 (6), pp. 611–19.

B

- Belmouden, Moustapha, Ali Assabbane, and Yhia Ait Ichou. (2000). Adsorption Characteristics of a Phenoxy Acetic Acid Herbicide on Activated Carbon. *Journal of Environmental Monitoring*, 2 (3), pp.257–60.
- Bousher, Andrew, Xiaodong Shen, and Robert G J Edyvean. (1997). Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption onto Low-Cost Waste Materials. *Water Research*, 31 (8), pp. 2084–92.

C

- Cay, S, A Uyanık, and A Özaşık. (2004). Single and Binary Component Adsorption of Copper (II) and Cadmium (II) from Aqueous Solutions Using Tea-Industry Waste. *Separation and Purification Technology*, 38 (3), pp. 273–80.
- Chaari, Islem, Emna Fakhfakh, Salima Chakroun, Jalel Bouzid, Nesrine Boujelben, Mongi Feki, Fernando Rocha, and Fakher Jamoussi. (2008). Lead Removal from Aqueous Solutions by a Tunisian Smectitic Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 156 (1–3), pp. 545–51.
- Chien, S H, and W R Clayton. (1980). Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44 (2), pp. 265–68.
- Chouchane, Toufik. (2010). *Synthèse, Caractérisation et Application de Matériaux*

Catalytiques. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar de Annaba.

Covelo, E F, F A Vega, and M L Andrade. (2007). Competitive Sorption and Desorption of Heavy Metals by Individual Soil Components. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1–2), pp. 308–15.

E

Elkhatabi, El Hassan, Mohamed Lakraimi, Mohamed Badreddine, Ahmed Legrouri, Omar Cherkaoui, and Moha Berraho. (2013). Removal of Remazol Blue 19 from Wastewater by Zinc–Aluminium–Chloride-Layered Double Hydroxides. *Applied Water Science*, 3 (2), pp. 431–38.

Elkhatabi, El Hassan, Mohamed Lakraimi, Moha Berraho, Ahmed Legrouri, Radouan Hammal, and Layla El Gaini. (2018). Acid Green 1 Removal from Wastewater by Layered Double Hydroxides. *Applied Water Science*, 8 (1), pp. 45.

Belkhiri, BAYOU Naima. (2017). Elaboration de Matériaux Solides Microporeux de Type Aluminophosphates et Silico-Aluminophosphates-Application Au Traitement Des Effluents Uranifères. Thèse de Doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger.

F

Fayoud, N, S Alami Younssi, S Tahiri, and A Albizane. (2015). Etude Cinétique et Thermodynamique de l'adsorption de Bleu de Méthylène Sur Les Cendres de Bois (Kinetic and Thermodynamic Study of the Adsorption of Methylene Blue on Wood Ashes). *J. Mater. Environ. Sci*, 11, pp. 3295-3306.

Freundlich, Herbert. (1906). Über Die Adsorption in Lösungen. Habilitationsschrift Durch Welche... Zu Haltenden Probevorlesung" Kapillarchemie Und Physiologie" Einladet Dr. Herbert Freundlich. W. Engelmann.

G

Gilles, C H, D Smith, and A Huitson. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm/I Theoretical. *Journal Colloid Interface Science*, 47, pp. 755.

H

Hamdaoui, Oualid, and Emmanuel Naffrechoux. (2007). Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon: Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1–2), pp. 381-94.

Hamouda, Sarra, Salima Bouteraa, Miloud Aissat, Ismahene Mekki, Abdellah Bahmani, and Nourredine Bettahar. (2018). Adsorption Behavior of Trypan Blue on Hydrotalcite, 10 (6), pp. 128-134.

Hassaninejad-Darzi, Seyed Karim, Sepideh Kavyani, Mohammad Torkamanzadeh, and Ramezanali Dianati Tilaki. (2017). Applicability of ZSM-5 Nanozeolite to Removal of Ternary Basic Dyes: An Adsorption Study Using High-Accuracy UV/Vis-Chemometric Methods. *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 148 (12), pp. 2037-49.

Ho, Yuh-Shan, and Gordon McKay. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), pp. 451–65.

I

Itoh, K, Y Kitade, and C Yatome. (1996). A Pathway for Biodegradation of an Anthraquinone Dye, CI Disperse Red 15, by a Yeast Strain *Pichia Anomala*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56 (3), pp. 413–18.

J

Jain, Jain S, and Vernon L Snoeyink. (1973). Adsorption from Bisolute Systems on Active Carbon. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, pp. 2463–79.

Jenkins, Catherine L. (1978). Textile Dyes Are Potential Hazards. *Journal of Environmental Health*, 40 (5), pp. 256-63.

K

Khadhri, Nisrine, Mohamed El Khames Saad, Mongi ben Mosbah, and Younes Moussaoui. (2019). Batch and Continuous Column Adsorption of Indigo Carmine onto Activated Carbon Derived from Date Palm Petiole.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (1), pp. 102775.

Koçer, Oğuzhan, and Bilal Acemioğlu. (2016). Adsorption of Basic Green 4 from Aqueous Solution by Olive Pomace and Commercial Activated Carbon: Process Design, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination and Water Treatment*, 57 (35), pp. 16653-69.

Koumanova, Bogdana, P Peeva, Stephen J Allen, K A Gallagher, and M G Healy. (2002). Biosorption from Aqueous Solutions by Eggshell Membranes and *Rhizopus Oryzae*: Equilibrium and Kinetic Studies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77 (5), pp. 539-45.

L

Lagergren, S Kung. (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, pp.1-39.

Lakraimi, Mohamed, Ahmed Legrouri, Allal Barroug, André De Roy, and Jean Pierre Besse. (2006). Synthesis and Characterisation of a New Stable Organo-Mineral Hybrid Nanomaterial: 4-Chlorobenzenesulfonate in the Zinc–Aluminium Layered Double Hydroxide. *Materials Research Bulletin*, 41 (9), pp. 1763-74.

Langmuir, Irving. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), pp. 2221-95.

LeVan, M Douglas, and Theodore Vermeulen. (1981). Binary Langmuir and Freundlich Isotherms for Ideal Adsorbed Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 85 (22), pp. 3247-50.

Li, Yu, Kang Zhou, Ming He, and Jianfeng Yao. (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 Using Mixed-Base and Their Dye Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, pp. 287-92.

Liu, Yu, and Ya-Juan Liu. (2008). Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61 (3), pp. 229-42.

M

Mahjoubi, F Z, A Khalidi, O Cherkaoui, R Elmoubarki, M Abdennouri, and N Barka. (2017). Treatment of Textile Effluents by Chloride-Intercalated Zn-, Mg-and Ni-Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7 (3), pp. 307-18.

Mardini, Fadi Al. (2008). Etude de l'adsorption Du Pesticide Bromacil Sur Charbon Actif En Poudre En Milieu Aqueux Effet Compétiteur Des Matières Organiques Naturelles. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers (France).

N

Nandi, B K, A Goswami, and M K Purkait. (2009). Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Applied Clay Science*, 42 (3–4), pp. 583-90.

Nandi, Barun Kumar, Amit Goswami, and Mihir Kumar Purkait. (2009). Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), pp. 387-95.

O

Othman, I, R M Mohamed, I A Ibrahim, and Mohamed Mokhtar Mohamed. (2006). Synthesis and Modification of ZSM-5 with Manganese and Lanthanum and Their Effects on Decolorization of Indigo Carmine Dye. *Applied Catalysis A: General*, 299, pp. 95-102.

Ouanji, F, I Ellouzi, M Kacimi, and M Ziyad. (2019). Ca-Hydroxyzincate: Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Methylene Blue under UV-Light Irradiation. *Chemistry Africa*, 2 (3), pp. 395-400.

P

Pinheiro, Helena M, Evelyne Touraud, and Olivier Thomas. (2004). Aromatic Amines from Azo Dye Reduction: Status Review with Emphasis on Direct UV Spectrophotometric Detection in Textile Industry Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 61 (2), pp. 121-39.

R

Ravikumar, K, S Krishnan, S Ramalingam, and K Balu. (2007). Optimization of Process Variables by the Application of Response Surface Methodology for Dye Removal Using a Novel Adsorbent. *Dyes and Pigments*, 72 (1), pp. 66-74.

Rytwo, G, and E Ruiz-Hitzky. (2003). Enthalpies of Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet to Montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71 (3), pp. 751-59.

S

Saiah, Fatiha Boukraa Djellal, Bao-Lian Su, and Nouredine Bettahar. (2008). Removal of Evans Blue by Using Nickel-Iron Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles: Effect of Hydrothermal Treatment Temperature on Textural Properties and Dye Adsorption. In *Macromolecular Symposia*, 273, pp. 125-34.

Santos, André B Dos, Francisco J Cervantes, and Jules B van Lier. (2007). Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology. *Bioresource Technology*, 98 (12), pp. 2369-85.

Sarkar, Mitali, Pradip Kumar Acharya, and Bhaskar Bhattacharya. (2003). Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water from Diffusion and Activation Energy Parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266 (1), pp. 28–32.

Saurin, J-C. (2009). Place Des Colorations Dans La Prise En Charge Des Néoplasies Colorectales. *Gastroentérologie Clinique et Biologique*, 33 (10–11), pp. F1-F6.

Sureshkumar, M V, and C Namasivayam. (2008). Adsorption Behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from Water onto Surfactant-Modified Coconut Coir Pith. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317 (1–3), pp. 277-83.

Suzuki, Motoyuki. (1993). *Fundamentals of Adsorption*. Ed. Motoyuki Suzuki

Suzuki, Takahiro, Simona Timofei, Ludovic Kurunczi, Uwe Dietze, and Gerrit Schüürmann. 2001. Correlation of Aerobic Biodegradability of Sulfonated Azo Dyes with the Chemical Structure. *Chemosphere*, 45 (1), pp. 1-9.

T

Talidi, Abdellah. (2006). Etude de l'élimination Du Chrome et Du Bleu de Méthylène En Milieux Aqueux Par Adsorption Sur La Pyrophyllite Traitée et Non Traitée. Thèse de Doctorat. Université Mohamed V. Maroc.

Toor, Manjot, and Bo Jin. 2012. Adsorption Characteristics, Isotherm, Kinetics, and Diffusion of Modified Natural Bentonite for Removing Diazo Dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, pp. 79-88.

Traegner, U K, and M T Suidan. (1989). Evaluation of Surface and Film Diffusion Coefficients for Carbon Adsorption. *Water Research*, 23 (3), pp. 267-73.

W

Webber Jr, W J, and C J Morris. (1962). Advances in Water Pollution Research. In *Proc. Ist Int. Conf. Water Pollution Research*, 2, pp. 231-36.

Z

Ziane S., (2015), Etude des équilibres de co-adsorption de polluants par des solides dolomitiques, Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem. Algérie.

Ziane, Samira, Fatiha Bessaha, Kheira Marouf-Khelifa, and Amine Khelifa. (2018). Single and Binary Adsorption of Reactive Black 5 and Congo Red on Modified Dolomite: Performance and Mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 249, pp. 1245-53.

Chapitre IV. Dégradation d'un colorant indigoïde par photocatalyse hétérogène sous les rayons de la lumière visible

IV.1 Introduction

La présence de polluants organiques en milieu aquatique est un problème environnemental bien connu. Le carmin indigo (CI) est l'un des colorants anioniques, assez souvent rencontré dans les eaux usées des industries : cosmétique, textile, alimentaire et papetière (Khadhri et al., 2019). Le rejet de ce type de colorant (CI) dans l'environnement peut provoquer une irritation de la peau et des yeux, des lésions de la cornée et de la conjonctive, une dermatite, voire même le cancer chez l'homme (Agorku et al., 2015; Danish et al., 2017; de Carvalho et al., 2011). Avant leur rejet, les eaux usées doivent normalement subir un traitement pour réduire ou éliminer l'indigo carmine et dans ce sens, de nombreuses méthodes ont été utilisées, y compris des méthodes biologiques et les traitements physico-chimiques classiques permettant de compenser, soit en se substituant totalement au traitement biologique, soit en traitement complémentaire (Ahirwar et al., 2016; de Carvalho et al., 2011; Hu et al., 2016; H.-X. Li et al., 2015). On peut citer la coagulation-floculation suivie par une décantation, l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur membrane...etc. Dans ces cas, une production énorme des boues qui peut alors constituer une menace environnementale ; il s'agit d'un déplacement de la pollution du milieu liquide vers le milieu solide, ou des rejets liquides contenant des faibles concentrations en polluants non biodégradables ou des composés intermédiaires très stables que le produit de départ.

Les traitements classiques s'avèrent encore coûteux et inefficaces dans la dégradation des polluants récalcitrants, d'où la nécessité de rechercher des méthodes alternatives de traitements. Les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent être très prometteurs, bien que de nombreuses autres alternatives aient été proposées ces dernières années (Sirés et al., 2014). La base de ces méthodes est la formation d'espèces chimiques hautement réactives, les radicaux hydroxyles (HO[•]), qui dégradent les molécules organiques les plus persistantes en les décomposant en produits organiques ou en produits finaux relativement moins persistants, tels que le CO₂, H₂O et les sels minéraux (Diaz-Urbe et al., 2014).

Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène a connu des progrès rapides au cours des dernières décennies (Barka et al., 2008; Kumar et al., 2017; Sharma et al., 2016). Ce processus

utilise un photocatalyseur, dont les électrons dans la bande de valence peuvent être promus dans la bande de conduction lorsqu'ils sont excités par une énergie adéquate, produisant des paires d'électron-trou (e^- / h^+) photo-générées. Ces paires e^- / h^+ générées permettent une série de réactions réductrices et oxydantes (Derikvandi & Nezamzadeh-Ejhieh, 2017). Au cours de ce processus, des radicaux hydroxyles se forment à partir de l'oxydation de l'eau par des trous (h^+) (Gaya & Abdullah, 2008).

La dégradation des polluants par photocatalyse hétérogène nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur à base d'oxyde métallique (tels que TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ...etc.) (Chakrabarti & Dutta, 2004; Cun et al., 2002; Derikvandi & Nezamzadeh-Ejhieh, 2017; Ding et al., 2000; Gaya & Abdullah, 2008; Marci et al., 2001), mais leur inconvénient est que la vitesse de recombinaison de la paire e^- /trou est très rapide et beaucoup d'entre eux ne peuvent produire des paires porteurs de charge que sous irradiation ultraviolets. Un certain nombre d'HDL avec toute une variété de compositions (par exemple, les HDL à base de Ti et les HDL à base de Zn) ont été utilisés comme photocatalyseurs hétérogènes dans la dégradation de polluants organiques persistants et généralement dans la dépollution de l'eau (Ao et al., 2016; Fu et al., 2016; Huang et al., 2016; H. Li et al., 2017; Sahoo et al., 2018; S.-M. Xu et al., 2015), mais leur inconvénient majeur c'est que la vitesse de recombinaison e^- /trou serait donc très rapide. Certaines tentatives telles que la préparation de divers composites d'HDL et l'ajustement de la composition des HDL ont été faites pour améliorer les performances photocatalytiques via une séparation efficace du trou photogénéré par l'électron photoexcité (Khodam et al., 2015).

Récemment, plusieurs chercheurs ont montré que la présence d'un ion lanthanide approprié dans les HDL peut améliorer considérablement la séparation électron/trou (Chen et al., 2016; Elhalil et al., 2019b; Khodam et al., 2015, 2018; M. Xu et al., 2019), d'où l'idée d'utiliser ces derniers comme des photocatalyseurs.

Les HDL sont également des précurseurs idéaux pour obtenir divers oxydes de métaux mixtes possédant des compositions accordables lors de chauffage (Xiang et al., 2008). De plus, leurs calcinations à des températures modérées (300-600°C) conduit à la formation de nano composites d'oxyde de métal mixte hautement actifs avec de grandes surfaces spécifiques et une bonne stabilité thermique, qui peuvent ajuster les propriétés semi-conductrices du matériau et faciliter le transfert des électrons photogénérés (M. Xu et al., 2019).

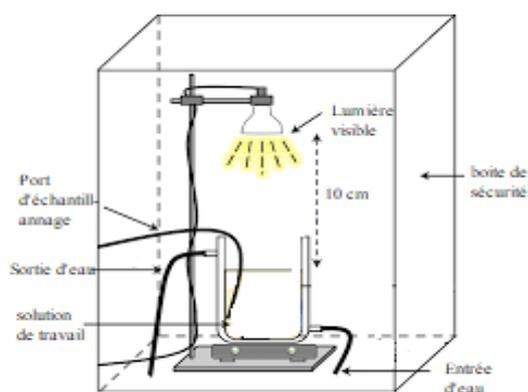
Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats de la photodégradation d'un colorant anionique « Carmin Indigo » comme exemple de polluants organiques, dans un milieu aqueux

en présence de matériau ZnFe-600 dans lequel on effectue une substitution de Fe par le Lanthane (La-substitué ZnFe-600) sous la lumière visible. Ce travail a pour but de piéger les charges photo-induites de ZnFe-600 et de montrer l'efficacité photocatalytique de La-substitué ZnFe-600 à différents taux de substitution ($x= 0$ à 5%) sous la lumière visible, en comparant avec ZnFe-600 en fonction du temps d'irradiation. Nous allons présenter aussi l'effet du taux de substitution sur la dégradation photocatalytique du carmin indigo en fonction du temps d'irradiation.

IV.2 Matériaux et méthodes

IV.2.1 Description du photo-réacteur

L'étude de la photodécoloration du colorant choisi a été effectuée dans un photoréacteur. Figure IV.1. La suspension de réaction est placée dans un réservoir en pyrex, où un agitateur magnétique remue adéquatement la suspension et arrête ainsi les particules de catalyseur à se déposer et/ou à s'accumuler. Il y a souvent une circulation continue d'eau de refroidissement autour du réservoir, permettant de maintenir le processus de réaction à une certaine température. Une lampe LED de 50 W a été utilisée pour fournir de la lumière visible. Le spectre d'émission de cette source a été décrit précédemment par (Shekofteh-Gohari & Habibi-Yangjeh, 2015). Cette source a une intensité significative dans la région visible et son intensité diminue rapidement aux longueurs d'onde proches des UV et IR.



1. Représentation schématique du réacteur photocatalytique.
2. Photographie du réacteur photocatalytique.

Figure IV.1. Réacteur photocatalytique.

IV.2.2 Tests photocatalytique des matériaux préparés

L'efficacité photocatalytique des matériaux est évaluée en utilisant 20 mg de chaque matériau ; à cet effet, cette masse est mise en suspension dans 20 ml de solution de carmin indigo (10 mg/L) au pH dans laquelle se trouve la solution et à température ambiante.

Pour chaque essai, une agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière doit être réalisée pour atteindre l'équilibre d'adsorption, puis on ajoute 0,5 ml de H₂O₂ (30%), et ensuite la lampe de lumière visible de 50 watts est allumée pour irradier la solution, avec des prélèvements à temps régulier qui sont effectués. La décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance à 610 nm des surnageant, après centrifugation immédiate, en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis SP-UV 200S qui permet de déterminer la concentration de CI. L'effet de la lumière et le taux de substitution sur la dégradation catalytique du CI ont été étudiés.

IV.2.2.1 Cinétique d'adsorption à l'ombre

L'étude de l'adsorption à l'abri de la lumière a pour but d'estimer l'affinité du substrat vis-à-vis de la surface du catalyseur et de déterminer le temps d'équilibre.

Les expériences d'adsorption à l'obscurité du colorant CI (10 mg/L) sur ZnFe-600 et ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 ont été réalisées ; des suspensions sont mises sous agitation constante pendant une durée allant de 5 min à 120 min à pH dans laquelle se trouve la solution et à température ambiante avec un rapport solide/solution de 1 g/L. A des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements et suite à leurs centrifugations, les échantillons sont analysés à $\lambda=610$ nm par spectrophotométrie UV-visible.

IV.2.2.2 Photolyse directe d'Indigo carmin (en présence et en absence de H₂O₂)

Dans le but de vérifier le comportement du carmin d'indigo vis-à-vis des radiations de la lumière visible en présence et en absence de H₂O₂, une étude de photo-décoloration de ce colorant a été réalisée en absence du catalyseur. Cette étude a été effectuée dans le photoréacteur contenant 100 ml de solution de carmin indigo à 10 mg/L, en absence de catalyseur, à pH dans laquelle se trouve la solution et à température ambiante. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 50 W à une distance de 10 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 5 ml sont effectués toutes les 10 minutes et analysés à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre SP UV-200S.

IV.2.2.3 Influence de la lumière de la lampe (en présence et en absence du H₂O₂)

L'influence de la lumière visible (50 W) sur l'activité photocatalytique en présence de ZnFe_{0.97}La_{0.3}-600 (0.02 g) a été déterminée par la dégradation de CI (10 mg/l) avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant une durée allant de 5 min à 120 min à pH dans laquelle se trouve la solution et à température ambiante.

A des intervalles de temps réguliers, on effectue des prélèvements ; une fois centrifugés, les échantillons sont analysés à 610 nm par spectrophotométrie UV-visible.

IV.2.2.4 Optimisation de la masse de catalyseur

Afin d'obtenir les meilleurs résultats de la dégradation photocatalytique du colorant, nous avons étudié l'effet de la masse du catalyseur (ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600) en variant celle-ci entre 0 à 50 mg et ceci après une heure d'irradiation. Après centrifugation, la lecture de l'absorbance est effectuée selon la même procédure décrite ci-dessus.

IV.2.2.5 Cinétique de la photodégradation

L'étude de la cinétique de la photodégradation du carmin indigo de concentration 10 mg/l a été réalisée, à pH dans laquelle se trouve la solution et à température ambiante en présence du catalyseur ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 et ZnFe-600 avec un rapport solide/solution de 1 g/L. L'expérience a été réalisée en présence des rayons de la lampe visible 50 W LED. Une adsorption à l'obscurité pendant un temps d'équilibre de 30 min doit être réalisée. Une fois ce temps d'équilibre atteint, la lampe est allumée, et 5 ml de H₂O₂ sont ajoutés. Des prélèvements à des temps réguliers sont effectués, la décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance des surnageants à 610 nm après centrifugation des échantillons à 2500 tr/min pendant 10 min. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est ainsi déterminée.

IV.2.2.6 Effet des taux de substitution

Des expériences ont été effectuées pour évaluer les performances photocatalytiques du catalyseur ZnFe-substitué au Lanthane (ZnFe_(1-x)La_x-600) avec différents taux de substitution (x = 0, 1, 2, 3 et 5 %). Le temps d'irradiation est de 110 min pour obtenir des résultats relativement bons de la dégradation photocatalytique de ce colorant ; la lecture de l'absorbance est effectuée selon la même procédure décrite ci-dessus.

IV.2.2.7 Identification des espèces actives dans la dégradation photocatalytique de CI en présence de ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600.

Pour mieux comprendre le rôle de la substitution par le Lanthane, une série de tests ont été effectués pour déterminer le mécanisme responsable de la photocatalyse induite par la lumière visible en présence du catalyseur substitué au Lanthane. Les radicaux hydroxyles (HO[•]), les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), les trous (h^+) et les électrons (e^-) sont considérés comme les principales espèces réactives lors de la dégradation photocatalytique des matières organiques. Ces espèces radicalaires peuvent être identifiées séparément par l'introduction de piègeurs de radicaux (scavengers).

L'étude de l'identification des espèces actives a été réalisée pour une concentration de 10 mg/L en carmin indigo à pH naturel de la solution et pour un rapport solide sur solution de 1 g/L en présence de quatre piègeurs (scavengers) ; l'acide ascorbique comme piègeur des radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), l'éthanol pour les radicaux hydroxyles (HO[•]), le sodium oxalate en tant que piègeur des trous (h^+), et AgNO₃ comme un accepteur d'électrons (e^-) (Tao et al., 2013).

Ainsi, dans le système réactionnel, le rapport molaire entre CI et le piègeur était de 1:200 ; des prélèvements ont été effectués, puis après centrifugation, la concentration en colorant dans le surnageant a été déterminée.

IV.2.2.8 Etude de la réutilisation du photocatalyseur

Les expériences de la réutilisation de ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 dans la photodécoloration du carmin indigo ont été effectuées avec une concentration initiale du colorant de 10 mg/L, à un pH dans laquelle se trouve la solution, et avec un rapport solide/solution de 1 g/L.

Une décoloration totale a été obtenue après 110 min sous irradiation de la lumière visible, le catalyseur est séparé par centrifugation, lavé trois fois avec de l'acétone puis séché à 100°C pendant 4 heures. Le matériau est récupéré et testé une deuxième fois dans la photodécoloration du même colorant dans les mêmes conditions que précédentes. Cette procédure est répétée à deux reprises.

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption à l'obscurité

Le suivi de la quantité de colorant adsorbée par ZnFe-600 et par ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 en fonction du temps de contact est représenté sur le graphe de la figure VI.2. La cinétique

d'adsorption du colorant par les deux matériaux est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 min, ce qui est en accord avec les observations faites par certains auteurs (Khadhri et al., 2019; Zhang et al., 2016). Par ailleurs, les quantités adsorbées par les deux matériaux ZnFe-600 et ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 vis-à-vis du carmin indigo sont de 6,4 et 7,5 mg/g respectivement.

Dans le reste de nos expérimentations nous avons fixé le temps d'équilibre d'adsorption de CI à 30 min sur les deux matériaux avant de procéder à l'irradiation.

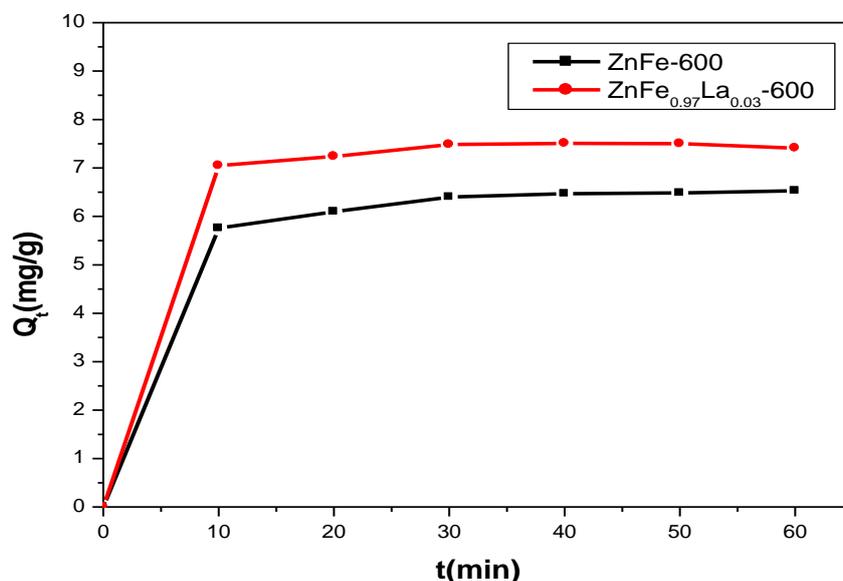


Figure IV.2. Cinétique d'adsorption du carmin indigo par ZnFe-600 et ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600.

IV.3.2 Photolyse directe de l'Indigo carmin (en présence et en absence du H₂O₂)

La cinétique de la photodécoloration du carmin indigo par photolyse directe pendant 90 minutes (en absence du matériau) est représentée sur la figure IV.3. Il apparaît, à partir du graphe, que le colorant présente un caractère récalcitrant vis-à-vis des irradiations de la lumière visible. En effet, 4% et 30 % de décoloration ont été obtenus en absence de H₂O₂ et en présence de H₂O₂ respectivement, en utilisant une solution aqueuse de concentration 10 mg/L en colorant pendant plus de 90 minutes d'irradiation sous la lampe de 50 W. Durant cette période, aucune contribution dans la photodécoloration par photolyse directe, ne peut avoir lieu.

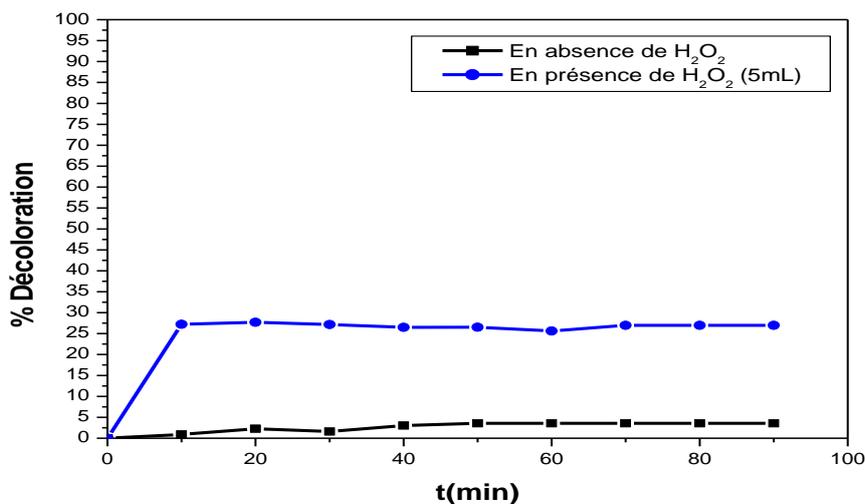


Figure IV.3. Cinétique de la photodécoloration de CI à 10 mg/L par photolyse directe (utilisant la lampe visible de 50W) (en absence et en présence de H₂O₂).

IV.3.3 Influence de la lumière

L'influence de la lumière sur l'activité photocatalytique de ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 a été examinée lors de la dégradation de CI (Figure IV.4). Le test sans lumière a démontré que CI ne pouvait pas être dégradé sous ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600/H₂O₂, car le niveau résiduel de CI était de 30% après réaction durant 120 min. Cependant, lorsque les solutions CI étaient irradiées sous la lumière pendant 120 min, le CI résiduel était de 0% sous ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600/H₂O₂. Pendant ce temps, la solution de CI était devenue incolore, ce qui a conduit à la conclusion que la dégradation photocatalytique de CI dans le système ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600/H₂O₂ a été accélérée par l'irradiation lumineuse.

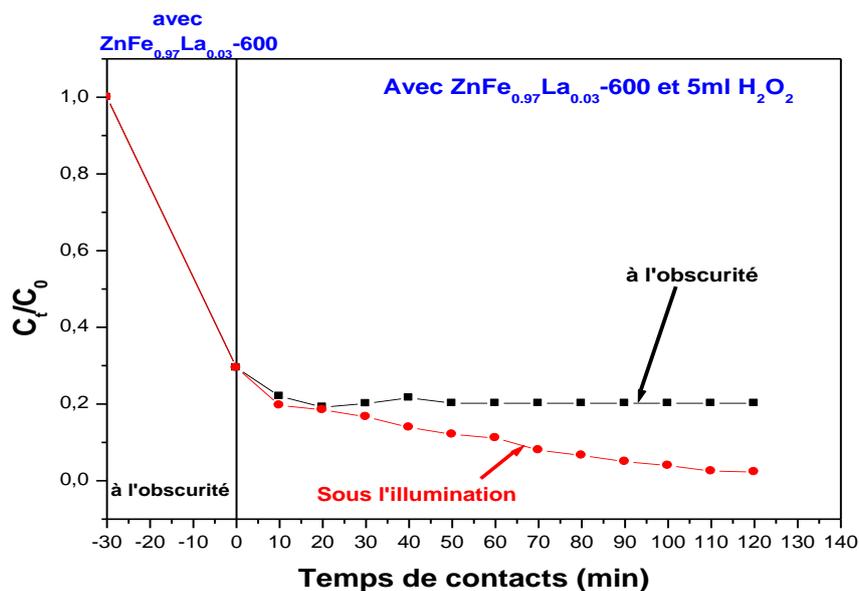


Figure IV.4. Effet de la lumière visible (50 W LED) sur la dégradation photocatalytique de CI par $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$.

IV.3.4 Optimisation de la masse du $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$

La figure IV.5 représente la variation du taux de décoloration de l'indigo carmin en fonction de la masse du catalyseur après une heure d'irradiation (50 W LED). La courbe obtenue est divisée en trois parties :

- De 0 à 20 mg de $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$, le taux de décoloration du colorant augmente proportionnellement avec la masse du matériau. Cette augmentation peut être due à l'augmentation de la surface totale du catalyseur exposée aux radiations de la lumière visible (50W LED) ce qui produit davantage de radicaux hydroxyyles responsables de cette dégradation du polluant. Après une heure d'irradiation, la décoloration de la solution est de 79,10 %.

- De 20 à 40 mg de $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$, la décoloration reste constante en raison de la mauvaise pénétration des rayons visibles.

- Au-delà de 40 mg de $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$, la décoloration diminue, ceci peut s'expliquer par le fait que la masse excédentaire du photocatalyseur a entraîné une diffusion de la lumière défavorable et une réduction de la pénétration de la lumière dans la solution. Le même effet a été observé par (Elhalil et al., 2019a).

En se basant sur ces résultats, nous avons choisi de travailler avec une masse optimale de 20 mg de catalyseur (le rapport solide/solution = 1 g/l).

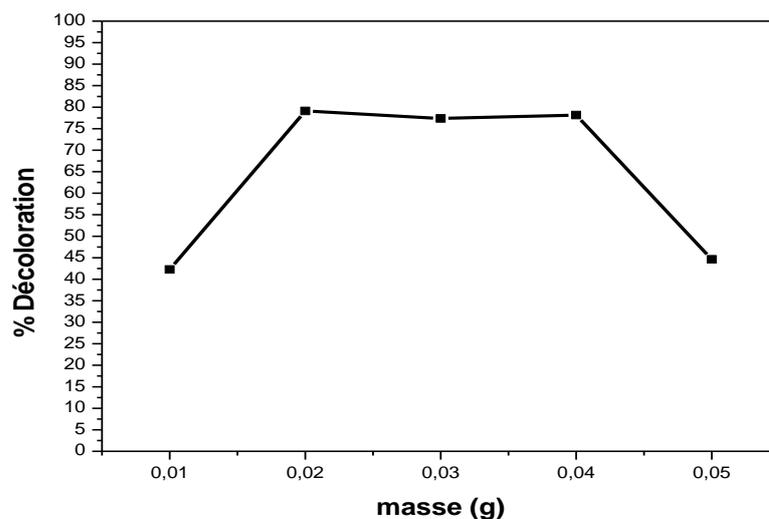


Figure IV.5. Evolution du taux de décoloration de CI en fonction de la masse du ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 après une heure d'irradiation sous la lumière visible.

IV.3.5 Cinétique de la photo-décoloration et photodégradation catalytique

La figure IV.6 représente l'évolution du rapport C_t/C_0 de l'indigo carmin traité par deux différents systèmes : (lumière visible (50W)/ZnFe-600/H₂O₂) et (lumière visible (50W)/ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600/H₂O₂). A partir de ces courbes, il en ressort que la présence de ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 améliore nettement la photodécoloration du colorant. En effet le taux de décoloration atteint 100 % après 110 minutes d'irradiation, alors que pour le premier système, il est de 75 % pour le même temps. Cela pourrait être attribué à l'introduction du Lanthane qui aurait un effet positif et améliorerait l'activité photocatalytique des oxydes métalliques mixtes.

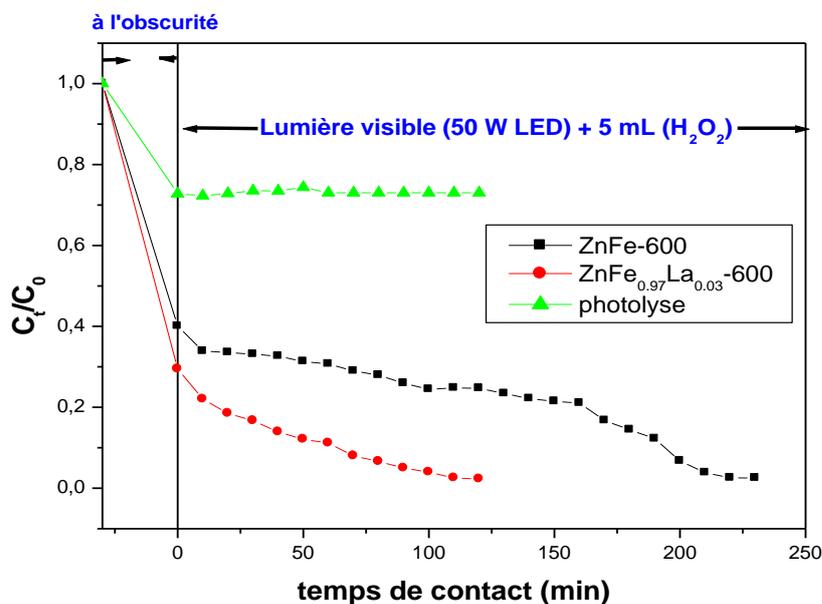


Figure IV.6. Cinétique de dégradation photo-catalytique du carmin indigo par ZnFe-600 et par ZnFe_{0,97}La_{0,03}-600.

La figure IV.7 donne l'allure de l'évolution spectrale d'une solution de carmin indigo à 10 mg/L pendant sa photo-dégradation par ZnFe-600 et ZnFe_{0,97}La_{0,03}-600 respectivement.

Le suivi par spectroscopie UV-visible de la photodégradation de ce colorant par les deux matériaux sous irradiation visible présenté dans la figure IV.7 indiquent la disparition progressive des bandes d'absorption. Après 110 minutes d'irradiation en présence de ZnFe_{0,97}La_{0,03}-600, ces bandes ont pratiquement disparues, ce qui nous amène à dire que la molécule de l'indigo carmin est dégradée totalement

En effet, la disparition de la bande d'absorption dans la région visible, confirmant ainsi une élimination du groupement chromophore (groupements sulfonates). Par ailleurs, la diminution de l'intensité des bandes d'absorption (cycles aromatiques) dans la région UV nous laisse supposer une dégradation totale de la molécule.

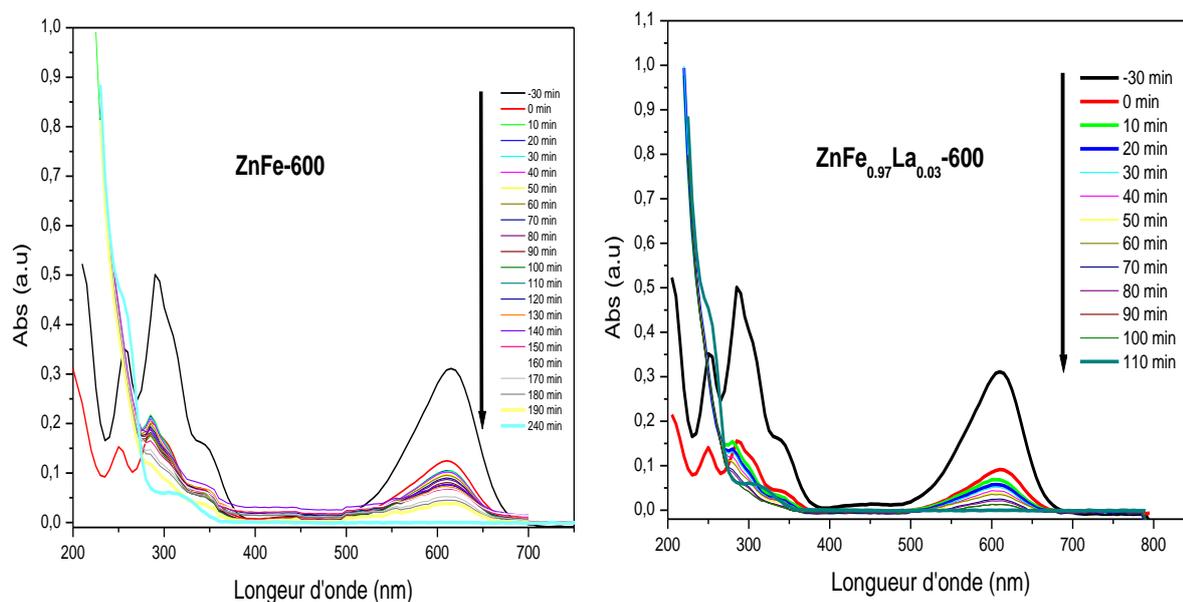


Figure IV.7. Spectre de balayage de CI à 10 mg/L après photodégradation par les deux matériaux sous irradiation visible.

IV.3.6 Effet du taux de substitution

L'efficacité des phases ZnFe_(1-x)La_x-600 à différents taux de substitution de lanthane ($x = 0,1,2,3$ et 5 %) a été étudiée. En comparant sous forme de tracé d'histogramme (figure IV.8) et ce pour un temps d'irradiation de 110 min., les résultats des expériences d'évaluation photocatalytique ont révélé que l'efficacité de dégradation photocatalytique du ZnFe_(1-x)La_x-600 augmente significativement de 75 % à 100% avec l'augmentation de la teneur en La^(III) de 0% à 3% puis diminue lorsque le taux de substitution dépasse de 3% à 5%. En conséquence, le taux de substitution appropriée ($x=3\%$ de La) peut améliorer remarquablement l'activité photocatalytique de ZnFe-600.

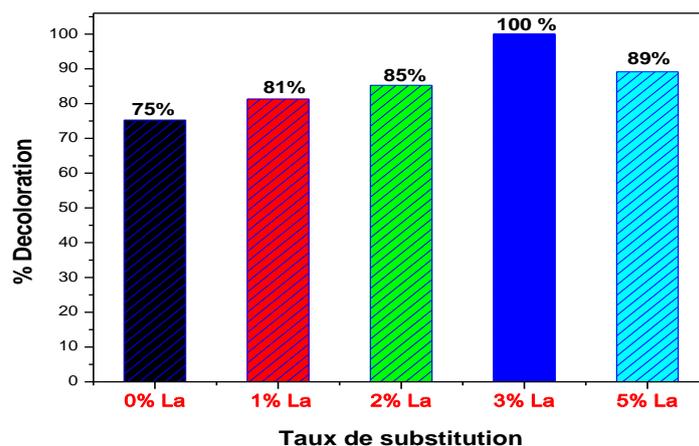


Figure IV.8. Efficacité de la dégradation photocatalytique de CI par ZnFe-600 substitué par La^(III) avec différents taux de substitutions (x= 0 à 5 %): t=110 min, [CI] = 10 mg / L et rapport solide/liquide =1 g / L.

IV.3.7 Identification des espèces responsable à la photocatalyse

La figure IV.9 montre le rôle des différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photo-catalytique par le catalyseur ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 sous la lumière visible. Une décoloration complète a été obtenue après 110 min sans aucun scavengers. L'addition de l'éthanol (en tant que piègeur de HO[•]) a diminué le taux de décoloration ; en effet après 110 min d'irradiation seulement 40 % de décoloration ont été obtenus. En outre, la présence de l'oxalate de sodium (comme scavenger de trous) provoque une petite diminution de taux de photo décoloration en comparaison à celui du cas sans scavengers, cependant, une décoloration totale a été obtenue au bout de 10 min lorsque l'acide ascorbique a été utilisé (comme piègeur des O₂^{•-}) ou lors de l'utilisation du nitrate AgNO₃ (comme piègeur des e⁻). Ce résultat indique que HO[•] serait l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée et minime de h⁺. Une courte recombinaison des paires électron/trou photo-générés existe ; cela est prouvé lors de l'ajout de AgNO₃. Ainsi, une décoloration totale est obtenue avec h⁺ après 10 min d'irradiation indiquant que Ag⁺ inhibe la recombinaison des paires e⁻ /h⁺. Encore plus étonnant, c'est la décoloration totale qui a été obtenue au bout de 10 min d'irradiation en présence d'acide ascorbique ; l'utilisation de ce dernier indique que le superoxyde a une influence certaine dans l'empêchement au cours du mécanisme réactionnel.

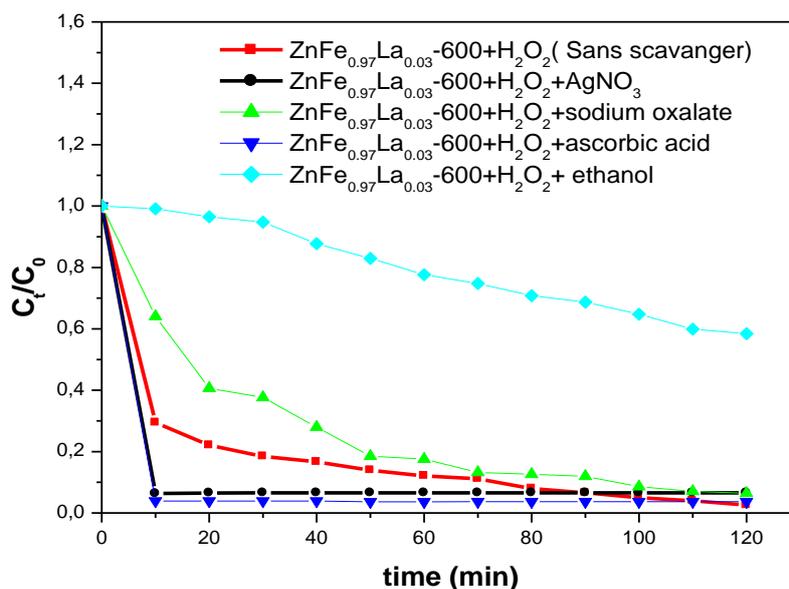
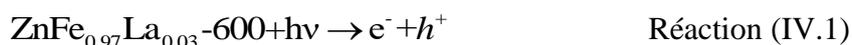


Figure IV.9. Identification des espèces actives avec les différents scavengers sur la photo-dégradation du carmin d'indigo sur ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600.

La présence du lanthane inhibe ou retarde la recombinaison des paires électron/trou. Les mécanismes de la photo-décoloration des colorants ont été proposés par différentes études (M. Xu et al., 2019). Dans notre cas, la dégradation du carmin d'indigo, sous irradiation de lumière visible, peut être régie par les réactions suivantes :

- Des paires e^-/h^+ photo-induites ont été générées à la surface du photocatalyseur ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 pendant l'irradiation (Réaction. IV.1) :



- Les h^+ photo-induits oxydent les molécules de H₂O₂ qui ont été adsorbées sur la surface du photocatalyseur en libérant les espèces OH[•] (Réaction. IV.2) :



- Les e^- photo-induits réagissent avec les molécules de H₂O₂ et d'oxygène O₂ adsorbées sur la surface du photocatalyseur pour donner (Réactions. IV.3-4) :



- Des espèces HO[•] ont également été générées lors de l'irradiation de H₂O₂ (Réaction. IV.5) :



- H₂O₂ va oxyder les espèces O₂^{•-} actives en les transformant en HO[•], OH⁻ et O₂ (Réaction. IV.6) :



- Les HO[•] et h⁺ sont ainsi les principales espèces actives dans la réaction photocatalytique, les molécules de IC seront dégradées par HO[•] et h⁺ (Réactions.IV.7-8) :



Sur la base des discussions précédentes et des résultats expérimentaux obtenus lors de la dégradation de CI en utilisant les différents scavangers, il apparait que lorsque l'éthanol était ajouté à la réaction, HO[•] était capturé, de sorte que les réactions 2, 3, 5 et 6 étaient entravées, et ceci entraverait le processus de dégradation de CI réaction IV.7 (réaction majeure). Par ailleurs lorsque l'oxalate de sodium est ajouté à la réaction, l'espèce h⁺ était capturée et la réaction IV.2 serait entravée ce qui implique la diminution de production l'espèce HO[•]. Notons que le carmin indigo est un colorant anionique qui serait adsorbé préférentiellement sur la surface d'un support de photo-catalyseur par une charge positive que le trou. Ainsi, ce colorant réagit directement avec le trou h⁺, cette réaction semble être aussi dominante.

IV.3.8 Etudes de la réutilisation du photo-catalyseur

Les résultats de la réutilisation du matériau ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 durant trois cycles sous irradiation de la lumière visible sont représentés sous forme d'histogramme (figure IV.10). L'activité photocatalytique de ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 maintient toujours un niveau élevé d'activité même après 3 cycles. Comme le montre la figure IV.10, le photocatalyseur ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 révèle une photostabilité élevée durant ces expériences, bien qu'une légère diminution d'activité soit cependant observée par rapport au résultat de la première exécution (5%). Cela peut être attribué aux molécules de colorant résiduelles adsorbées à la surface du catalyseur ou à la perte de masse.

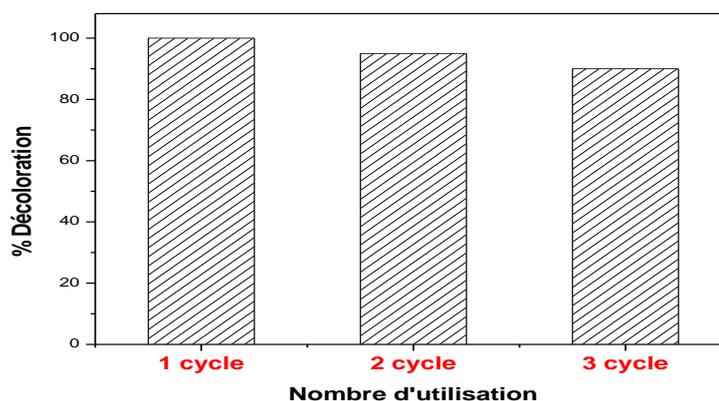


Figure IV.10. Etude de la réutilisation de $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$ dans la photo-décoloration du carmin indigo après trois utilisations sous lumière visible ; ($C_i=10\text{mg/L}$), $\text{pH}=5.9$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=5\text{ml}$, rapport solide liquide 1 g/L).

IV.4 Conclusion

Les matériaux calcinés (ZnFe-600 et $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$) ont été testés comme photocatalyseurs dans la décoloration du colorant anionique (carmin indigo) sous irradiation de la lumière visible en présence de H_2O_2 . L'influence de la lumière visible sur la décoloration du colorant montre le caractère récalcitrant de ce dernier. Par ailleurs, le colorant a été totalement oxydé (100%) au bout de 110 minutes d'exposition en présence du matériau catalyseur $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$. La phase ZnFe-600 , utilisée comme catalyseur a donné des résultats d'oxydation moins importants (75%) que la phase substituée au lanthane et dans les mêmes conditions opératoires. On peut bien constater l'effet positif de la substitution d'une partie de $\text{Fe}^{(\text{III})}$ par $\text{La}^{(\text{III})}$ avait pour effet de ralentir et d'inhiber la recombinaison des paires e^-/h^+ . L'étude a démontré que les espèces OH^\bullet et h^+ sont les principales espèces actives dans la réaction photocatalytique respectivement. Le matériau $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$ a montré une assez bonne stabilité photocatalytique dans la décoloration de l'indigo carmin exposé à la lumière visible, et ceci après trois cycles d'utilisations avec un taux de décoloration presque inchangé.

IV.5 Perspectives

L'utilisation de ce catalyseur sera envisagée dans le traitement des solutions industrielles faiblement chargées en matières organiques sous la lumière visible qui représente 39% du spectre solaire.

Références bibliographiques

A

- Agorku, E. S., Kuvarega, A. T., Mamba, B. B., Pandey, A. C., & Mishra, A. K. (2015). Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO_2 for degradation of indigo carmine. *Journal of Rare Earths*, 33(5), pp.498–506.
- Ahirwar, D., Bano, M., & Khan, F. (2016). Synthesis of mesoporous TiO_2 and its role as a photocatalyst in degradation of indigo carmine dye. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 79(1), pp.228–237.
- Ao, Y., Wang, D., Wang, P., Wang, C., Hou, J., & Qian, J. (2016). Enhanced photocatalytic properties of the 3D flower-like Mg-Al layered double hydroxides decorated with Ag_2CO_3 under visible light illumination. *Materials Research Bulletin*, 80, pp.23–29.

B

- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., & Ichou, Y. A. (2008). Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO_2 -coated non-woven fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), pp.1054–1059.

C

- Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), pp.269–278.
- Chen, Y., Bao, Y., Yang, G., & Yu, Z. (2016). Study on structure and photoluminescence of Tb-doped ZnAl- NO_3 layered double hydroxides prepared by co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 176, pp.24–31.
- Cun, W., Jincai, Z., Xinming, W., Bixian, M., Guoying, S., Ping'an, P., & Jiamo, F. (2002). Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/ SnO_2 coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), pp.269–279.

D

- Danish, M., Khanday, W. A., Hashim, R., Sulaiman, N. S. B., Akhtar, M. N., & Nizami, M. (2017). Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: Box-Behnken design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, pp.280–290.
- de Carvalho, T., Fungaro, D., Magdalena, C., & Cunico, P. (2011). Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289(2), pp.617–626.
- Derikvandi, H., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2017). A comprehensive study on electrochemical and photocatalytic activity of SnO_2 -ZnO/clinoptilolite nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, pp.158–169.
- Diaz-Urbe, C., Vallejo, W., & Ramos, W. (2014). Methylene blue photocatalytic mineralization under visible irradiation on TiO_2 thin films doped with chromium. *Applied Surface Science*, 319, pp.121–127.
- Ding, Z., Lu, G. Q., & Greenfield, P. F. (2000). Role of the crystallite phase of TiO_2 in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(19), pp.4815–4820.

E

Elhalil, A., Elmoubarki, R., Farnane, M., Machrouhi, A., Mahjoubi, F. Z., Sadiq, M., Qourzal, S., Abdennouri, M., & Barka, N. (2019a). Novel Ag-ZnO-La₂O₂CO₃ photocatalysts derived from the Layered Double Hydroxide structure with excellent photocatalytic performance for the degradation of pharmaceutical compounds. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(1), pp.34–46.

F

Fu, Y., Ning, F., Xu, S., An, H., Shao, M., & Wei, M. (2016). Terbium doped ZnCr-layered double hydroxides with largely enhanced visible light photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(10), pp.3907–3913.

G

Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12.

H

Hu, Y., Chen, X., Liu, Z., Wang, G., & Liao, S. (2016). Activated carbon doped with biogenic manganese oxides for the removal of indigo carmine. *Journal of Environmental Management*, 166, pp.512–518.

Huang, G., Chen, J., Wang, D., Sun, Y., Jiang, L., Yu, Y., Ma, S., & Kang, Y. (2016). Nb₂O₅/ZnAl-LDH composites and its calcined products for photocatalytic degradation of congo red under visible light irradiation. *Materials Letters*, 173, pp.227–230.

K

Khadhri, N., Saad, M. E. K., ben Mosbah, M., & Moussaoui, Y. (2019). Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), pp.102775.

Khodam, F., Amani-Ghadim, H. R., Aber, S., Amani-Ghadim, A. R., & Ahadzadeh, I. (2018). Neodymium doped mixed metal oxide derived from CoAl-layered double hydroxide: Considerable enhancement in visible light photocatalytic activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 68, pp.311–324.

Khodam, F., Rezvani, Z., & Amani-Ghadim, A. R. (2015). Fabrication of a novel ZnO/MMO/CNT nanohybrid derived from multi-cationic layered double hydroxide for photocatalytic degradation of azo dye under visible light. *RSC Advances*, 5(25), pp.19675–19685.

Kumar, A., Naushad, M., Rana, A., Sharma, G., Ghfar, A. A., Stadler, F. J., & Khan, M. R. (2017). ZnSe-WO₃ nano-hetero-assembly stacked on Gum ghatti for photo-degradative removal of Bisphenol A: Symbiose of adsorption and photocatalysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, pp.1172–1184.

L

Li, H.-X., Xu, B., Tang, L., Zhang, J.-H., & Mao, Z.-G. (2015). Reductive decolorization of indigo carmine dye with *Bacillus* sp. MZS10. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 103, pp.30–37.

Li, H., Li, J., Xu, C., Yang, P., Ng, D. H. L., Song, P., & Zuo, M. (2017). Hierarchically porous MoS₂/CoAl-LDH/HCF with synergistic adsorption-photocatalytic performance under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, pp.852–862.

M

Marci, G., Augugliaro, V., Lopez-Munoz, M. J., Martin, C., Palmisano, L., Rives, V., Schiavello, M., Tilley, R. J. D., & Venezia, A. M. (2001). Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 2. surface, bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid– solid regime. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(5), pp.1033–1040.

S

Sahoo, D. P., Nayak, S., Reddy, K. H., Martha, S., & Parida, K. (2018). Fabrication of a Co(OH)₂/ZnCr LDH “p–n” heterojunction photocatalyst with enhanced separation of charge carriers for efficient visible-light-driven H₂ and O₂ evolution. *Inorganic Chemistry*, 57(7), pp.3840–3854.

Sharma, G., Gupta, V. K., Agarwal, S., Kumar, A., Thakur, S., & Pathania, D. (2016). Fabrication and characterization of Fe@ MoPO nanoparticles: ion exchange behavior and photocatalytic activity against malachite green. *Journal of Molecular Liquids*, 219, pp.1137–1143.

Shekofteh-Gohari, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2015). Facile preparation of Fe₃O₄@AgBr–ZnO nanocomposites as novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts. *Ceramics International*, 41(1), pp.1467–1476.

Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), pp.8336–8367.

T

Tao, Y., Haiyan, Z., Ruiyi, L., Zaijun, L., Junkang, L., Guangli, W., & Zhiquo, G. (2013). Microwave synthesis of nickel/cobalt double hydroxide ultrathin flowerclusters with three-dimensional structures for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 111, pp.71–79.

X

Xiang, X., Hima, H. I., Wang, H., & Li, F. (2008). Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor. *Chemistry of Materials*, 20(3), pp.1173–1182.

Xu, M., Qian, M., Pan, G., Guo, Y., & Wu, T. (2019). Photocatalytic Activity of La-Containing Mixed-Metal Oxides Derived from Layered Double Hydroxides to Degrade Methylene Blue in the Presence of H₂O₂. *Clays and Clay Minerals*, 67(4), pp.253–264.

Xu, S.-M., Pan, T., Dou, Y.-B., Yan, H., Zhang, S.-T., Ning, F.-Y., Shi, W.-Y., & Wei, M. (2015). Theoretical and experimental study on M^{II}M^{III}-layered double hydroxides as efficient photocatalysts toward oxygen evolution from water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(33), pp.18823–18834.

Z

Zhang, L., Dai, C., Zhang, X., Liu, Y., & Yan, J. (2016). Synthesis and highly efficient photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnNiAl layered double hydroxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(9), pp.2380–2389.

Conclusion Générale

Le travail réalisé dans cette thèse se situe à l'intersection de deux disciplines : celle de la chimie des matériaux inorganiques (synthèses et caractérisations de matériaux lamellaires) et l'environnement (applications aux traitements des eaux polluées par deux procédés l'adsorption et la photocatalyse hétérogène).

A cet effet, nous avons synthétisé des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires « HDL » ; des matériaux dont la synthèse est facile et peu coûteuse, avec un champ d'applications assez large (adsorption et catalyse) dans le but d'éliminer certains colorants anioniques susceptibles d'être présents dans les eaux rejetées par l'industrie textile.

Dans notre cas, nous avons travaillé sur le carmin indigo et le rouge Congo, des polluants à éliminer à partir des solutions aqueuses par deux techniques principales et différentes :

- L'adsorption en corps pur (mono-soluté) du carmin d'indigo (CI).
- L'adsorption compétitive des colorants anioniques : le carmin d'indigo et le rouge Congo (CI et RC)
- La dégradation par photocatalyse hétérogène du carmin d'indigo (CI) sous la lumière visible.

Les synthèses de trois matériaux lamellaires à base du zinc ($Zn-M^{+3}-CO_3$) avec ($M^{+3} = Fe, Cr$ ou Al) ont été faites par la méthode dite de coprécipitation à pH constant selon les rapports molaires suivants : $R=Zn/Fe = 1:1$ jusqu'à $5:1$; $R=Zn/Cr=2:1$ et enfin $R=Zn/Al=2:1$. Les matériaux préparés ont tous été caractérisés par diverses techniques en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la méthode (BET) et enfin les analyses thermiques (ATG/DSC).

L'analyse par DRX a montré que la pureté dans la phase $Zn-Fe-CO_3$ diminue lors de l'augmentation du rapport molaire de 1 à 5 et l'espacement entre les couches suivait cet ordre décroissant : $Zn-Fe-CO_3 > Zn-Cr-CO_3 > Zn-Al-CO_3$. La méthode BET a montré que la surface spécifique de la phase $Zn-Fe-CO_3$ était supérieure à celle des phases $Zn-Cr-CO_3$ et $Zn-Al-CO_3$.

Les composés préparés ont été exploités dans la rétention d'un colorant (le carmin indigo). Les données des cinétiques d'adsorption sont bien adaptées au modèle du pseudo second ordre.

L'étude montre que les résultats correspondent bien au modèle de Langmuir et les adsorbants utilisés présentent une capacité d'adsorption assez élevée de 21,79, 66,71 et 94,87 mg/g pour Zn-Cr-CO₃, Zn-Al-CO₃ et Zn-Fe-CO₃, respectivement. Les résultats ont indiqué que les capacités d'adsorption étaient légèrement influencées par les variations de pH en allant de pH=5 à pH=10 ; ce qui montre l'intérêt d'utiliser ces matériaux dans les traitements d'eau dans une large gamme de pH. L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) des échantillons ayant déjà été utilisés en adsorption d'IC a montré la présence des bandes de vibration associées à l'anion organique, indiquant que le colorant a bien été adsorbé par les échantillons. Les analyses thermiques (ATG / DSC) de Zn-Fe-CO₃ après adsorption indique que les HDL stabilisent le colorant et retarde la combustion des molécules adsorbées.

Nous avons examiné, par la suite, la possibilité d'utiliser la phase carbonatée Zn-Fe-CO₃ dans la récupération de deux colorants anioniques, en coadsorption, s'agissant du carmin indigo (CI) et du rouge Congo (RC), à partir de solutions aqueuses. Nous avons considéré des mélanges équimolaires à pH naturel de la solution (pHi=5.8 mesuré). Différents paramètres ont été considérés, tels que le temps, la concentration et la température de la solution. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible, à la longueur d'onde caractéristique de chaque colorant $\lambda_{\max}=497$ et 610 nm.

D'une manière générale, les vitesses d'adsorption des deux polluants évoluent selon la séquence suivante : en mono-soluté (RC) > en binaire (RC) > en mono-soluté (CI) > en binaire (CI). Les cinétiques d'adsorption relatives aux ces deux polluants pris individuellement et en compétition sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-seconde ordre avec des coefficients de corrélation relativement suffisants ($R^2 > 0.94$). Les coefficients de détermination de la diffusion intra-particulaire et celle du modèle d'Elovich sont aussi élevés, confirmant aussi la validité de ces modèles. Le fait que les valeurs de β relatives à CI sont plus élevées montre qu'il est plus facile de le désorber, comparativement au Rouge Congo.

Les isothermes d'adsorption des deux colorants obtenus, lors du système binaire équimolaire, montrent globalement que le RC reste le plus adsorbé et que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre du système mono-composé simple. Dans ces conditions les deux solutés en mélange rentrent en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant où ils peuvent exister encore d'autres éventuelles interactions adsorbat / co-adsorbat.

La modélisation des isothermes obtenues dans les conditions équimolaires a confirmé le problème de compétition et souligne la complexité du sujet. En effet, nous avons montré comment nous pouvons représenter approximativement le mélange avec un modèle, celui de Langmuir généralisé, ce donne une inversion dans la sélectivité. De plus, l'approche selon le modèle de Langmuir généralisé puis modifié a donné une isotherme plus au moins proche de celle expérimentale. En revanche, l'application du modèle de Langmuir étendu, montre clairement qu'il ajuste de façon acceptable les phénomènes d'adsorption compétitive.

Les évolutions des variations de ΔH , ΔS et ΔG montrent que l'indigo carmin s'adsorbe physiquement et le rouge Congo s'adsorbe chimiquement à la surface de la phase Zn-Fe-CO₃.

Le problème majeur de ces HDL, utilisés comme catalyseurs, c'est que la vitesse de recombinaison e-/trou est très rapide ; à cet effet, nous avons préparé un matériau modifié ayant une activité photocatalytique dans le domaine du visible pour une application dans l'élimination du colorant organique CI.

La préparation de la phase Zn-Fe-CO₃ substituée au Lanthane à différents taux de substitutions ($x=0, 1, 2, 3$ et 5%) selon la formule ZnFe_(1-x)La_x-CO₃ a été réalisée par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=7) avec le rapport molaire Zn/(Fe+La) =1. La DRX a révélé une légère augmentation de paramètres de maille avec l'augmentation du taux de substitution allant de 0 à 3%. Ce résultat pourrait être attribué à l'insertion de lanthane dans le réseau, qui a un plus grand rayon atomique que le fer (1,03 nm pour La et 0,64 nm pour Fe). Lors de la calcination des phases à 600°C pour obtenir ZnFe_(1-x)La_x-600 avec ($x=0$ à 5%), il a été constaté que les phases : ZnO, ZnFe₂O₄, La(FeO₃) et La₂O₃ coexistaient dans les échantillons calcinés. L'analyse par spectroscopie UV-Vis DRS a montré que les HDL calcinés à 600 °C présentaient une énergie de gap relativement plus faible par rapport aux HDL carbonatés, cela peut être attribué aux oxydes formés lors de la calcination. La valeur de la bande interdite de ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 ($E_{\text{gap}}= 1.84$ eV) est relativement inférieure à celle de ZnFe-600 ($E_{\text{gap}}=1.89$ eV) ; on s'attendait à ce que la phase ZnFe_{0.97}La_{0.03}-600 présente une meilleure activité photocatalytique que ZnFe-600 sous la lumière visible. Ceci indique que l'absorption de la lumière et le rétrécissement de la bande interdite pouvaient être efficacement améliorés par la substitution par le lanthane dans le réseau cristallin de la phase HDL et la calcination de celle-ci.

L'influence de la lumière visible sur la décoloration du polluant montre son caractère récalcitrant ; par ailleurs, le colorant a été totalement oxydé au bout de 110 minutes en présence du catalyseur $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$ (100 %) qui a dépassé celui de ZnFe-600 dans les mêmes conditions (75 %). En effet, la substitution par $\text{La}^{(\text{III})}$ a ralenti et a inhibé la recombinaison des paires (e^-/h^+) et l'étude a démontré que les espèces OH^\bullet et h^+ sont les principales espèces actives dans la réaction photocatalytique respectivement. Le matériau $\text{ZnFe}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{-600}$ a montré une stabilité photocatalytique dans la décoloration du carmin indigo en présence de la lumière visible après trois cycles (3 essais) avec un taux de décoloration presque inchangé.

En perspective à cette étude, nous envisageons de poursuivre ce travail en utilisant d'autres méthodes d'analyses pour confirmer les étapes permettant d'aboutir à la minéralisation du colorant. Il sera également question de développer l'application de ce matériau pour éliminer d'autres polluants.

APPENDICE DE PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les résultats obtenus dans cette étude ainsi que nos recherches antérieures ont fait l'objet de plusieurs publications internationales et nationales dans des revues avec comité de lecture et ont été communiqués dans diverses manifestations scientifiques internationales et nationales.

PUBLICATIONS

1. [S. Bouteraa*](#), F.B.D.Saiah, S. Hamouda and N. Bettahar, "Zn-M-CO₃ Layered Double Hydroxides (M=Fe,Cr, or Al): Synthesis, Characterization, and Removal of Aqueous Indigo Carmine". Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, vol.15, no.1, pp.43-54, Apr. <https://doi.org/10.9767/bcrec.15.1.5053.43-54>.
2. [S. Bouteraa*](#), S. Hamouda and N. Bettahar, "Synthesis of Zn-Fe Layered Double Hydroxides (LDH) by using Zn and Fe(II) salts and removal behavior research of anionic dye", Journal of New Technology and Materials (2021), [article accepté](#).
3. S. Hamouda, [S. Bouteraa](#), A. Bahmani, N. Bettahar and Djahida Lerari. "Kinetic study of removal of pollutants from aqueous solutions". Recent Advance in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions. EMCEI 2017. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007%2F978-3-319-70548-4_307
4. S. Hamouda, [S. Bouteraa](#), M. Aissat, I. Mekki, A. Bahmani and N. Bettahar, "Adsorption Behavior of Trypan Blue on Hydrotalcite", Der Pharma Chemica (2018) Vol. 10, Issue 6, pp.128-134
5. S. Hamouda, [S. Bouteraa](#), A. Bahmani and N. Bettahar, "Les hydrotalcites et leurs applications dans l'environnement", ALJEST (2016). Vol.2. No 3, pp. 273-280

COMMUNICATIONS

A. Communications internationales

1. "Mixed metal oxide derived from Lanthanum-containing Zn-Fe-CO₃ Layered double hydroxides: Promoting visible light photocatalytic activity",
Communication orale : [Salima Bouteraa](#), Sarra Hamouda, Nourredine Bettahar. Catalysis Virtual 2020 during September 21-22, 2020.
2. S. Hamouda, [S. Bouteraa](#), M. Sellami and N. Bettahar, "Preparation and intercalation reactions of nano-structural materials, Mn-Al LDH", [2014 North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems \(NAWDMPV\)](#).
[DOI: 10.1109/NAWDMPV.2014.6997598](https://doi.org/10.1109/NAWDMPV.2014.6997598)
3. "Sorption processes and Water Depollution: Removal behavior research of Indigo Carmine by LDHs type Zn-Fe-CO₃"
Communication par affiche : [Salima Bouteraa](#), Sarra Hamouda, Nourredine Bettahar, Tipaza-Algeria. **SUST-Water, 2019.**

4. "L'utilisation de la phase HDL [Zn-Cr-CO₃] comme dépolluant d'effluents de l'industrie textile",
Communication par affiche : [Salima Bouteraa](#), Sarra Hamouda, Nourredine Bettahar
Boumerdes-Algeria. **ISYMC, 2018.**

5. "Degradation of organic compound over mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds",
Communication orale : [Salima Bouteraa](#), Sarra Hamouda, Nourredine Bettahar,
Oran-Algeria. **CIEBDD', 2016.**

6. "Anionic clay Elaboration and their applications in the clean waters of industrial waste HDL and their applications in the environment",
Communication par affiche : Sarra Hamouda, [Salima Bouteraa](#), Nourredine Bettahar,
Annaba, Algeria. **CISEE'14**

B. Communications nationales

1. "Zn-Cr layered double hydroxide: visible light responsive photocatalyst for the photocatalytic degradation of organic pollutants",
Communication par affiche : Sarra Hamouda, [Salima Bouteraa](#), Nourredine Bettahar,
Oran, Algeria. **JAIL'2015**

2. "Study of the use of mesoporous materials in eliminating the risk of pollution caused by dyes in the textile industry",
Communication par affiche : Sarra Hamouda, [Salima Bouteraa](#), Nourredine Bettahar,
Oran, Algeria. **JSIR,2014**

3. "Elaboration des matériaux type HDL et leurs applications dans l'environnement",
Communication par affiche : [Salima Bouteraa](#), Sarra Hamouda, Nourredine Bettahar,
Relizane, Algeria. **JSMER'2014.**

4. "Dépollution des eaux de rejets industrielles par un matériau type hydrotalcite et caractérisation physico-chimique",
Communication par affiche : [Salima Bouteraa](#), Abdellah Bahmani, Mourad Sellami,
Nourredine Bettahar,
Chlef-Algeria. **SEE'2014**

5. "Synthesis of mesoporous materials and their implementation in protecting the environment",
Communication par affiche : [Salima Bouteraa](#), Sarra Hamouda, Nourredine Bettahar,