



UNIVERSITÉ  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE

Présentée pour obtenir

## LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN-SCIENCES

*Spécialité : Chimie*

*Option : GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT*

Par

M<sup>elle</sup> BESSAHA HASSIBA

**SYNTHÈSES, CARACTÉRISATIONS ET APPLICATIONS  
D'ARGILES ANIONIQUES DU TYPE HYDROTALCITE A LA  
DÉPOLLUTION DES EAUX**

Soutenue le ...../...../.....devant le jury composé de :

Président	BELOUATEK	Aissa	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	GHALEM	Said	Professeur	Université de Tlemcen
Examineur	MEDJAHED	Kouider	Professeur	Université de Tlemcen
Rapporteur	BOURAADA	Mohamed	M.C.A	Université de Mostaganem

# REMERCIEMENTS

Cette œuvre a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université de Mostaganem et n'a pu être menée à son terme que grâce à la sage direction, aux recommandations, aux orientations et aux encouragements de Monsieur **BOURAADA Mohamed** Maître de conférences au département de chimie de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem, mon éducateur, qui a fait montrer tout au long de ce parcours d'une abnégation et d'un sérieux indéfectible. Pour le remercier et lui exprimer ma gratitude, tous les qualificatifs me paraissent très limités. C'est pourquoi, pour m'en acquitter un temps soit peu de ce lourd fardeau, la seule issue qui me reste c'est d'implorer notre créateur pour lui accorder sa pleine miséricorde.

Aussi, je ne pourrais omettre de remercier très respectueusement l'infatigable Professeur **Louis Charles DE MENORVAL**, chercheur au laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) de l'Université de Montpellier (France) dont la générosité de ses conseils et le suivi avec minutie de mon travail ne peuvent être égalés.

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont bien voulu juger ce travail :

Monsieur le Professeur **BELOUATEK Aissa**, au département de chimie de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et digne de mon profond respect et de ma pleine gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont également à Messieurs les Professeurs **GHALEM Saïd et MEDJAHED Kouider**, au département de chimie de l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et qui ont très amicalement accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur **BENDERDOUCHE Nouredine** professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour son précieux aide.

D'un autre côté, je n'oublierais point mes collègues des équipes du Laboratoire de Valorisation des Matériaux et le laboratoire de Structure, Elaboration et Application des

Matériaux Moléculaires qui ont été constamment à notre écoute et nous allégé considérablement notre tâche, qu'ils trouvent de ce tapuscrit l'expression de ma parfaite considération.

Par devoir et par respect aux plus que professionnelles nouées pendant une partie de notre séjour dans ce bas monde, on ne peut vaquer à nos occupations quotidiennes sans implorer le tout puissant d'accorder son pardon et sa miséricorde au Professeur **MOHAND SAID Ouali**, qui hélas nous a quitté très tôt. Que tous ceux qui l'ont connu lui dédient une pieuse pensée.

Mille excuses à celles et à ceux que j'aurais oublié.

# Dédicaces

Toutes les expressions usitées à travers cet univers ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon éducation, mon instruction et bien sur mon bien-être.

C'est à travers vos recommandations, vos encouragements et vos critiques positives que je me suis réalisée.

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour, Merci mes très chers **Parents**

A mes Chers **Frères**: Othmane et Abdenour.

A mes chères **Sœurs**: Chahrazed et Rabia.

A tous ceux qui me sont chers.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé trois matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires "HDL" (ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT) suivi par un traitement thermique à 500°C (CZAF3, CZA3 et CZA4). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses. Ils ont été utilisés à l'élimination des polluants organiques (colorants industriels) en solutions aqueuses selon deux procédés différents: l'adsorption et la photocatalyse hétérogène.

Les investigations ont été portées sur l'influence des paramètres régissant l'adsorption des colorants anioniques carmin indigo (CI) et vert Bezanyl-F2B (F2B) de l'industrie textile en solutions aqueuses notamment la cinétique, concentration de la solution, l'effet du pH de la solution, les isothermes de sorption ainsi que la température. L'adsorption a montré que les quantités fixées par les matériaux calcinés sont largement supérieure par rapport à celles obtenues par les phases HDLs. La régénération de CZAF3, CZA3 et CZA4 a montré leur stabilité pour au moins deux cycles de calcination.

Le second procédé est la photo catalyse hétérogène. Le CZA4 a été utilisé comme photo-catalyseur afin d'améliorer la dégradation des colorants cationiques suivants: Rhodamine B (Rh-B) et cristal violet (CV). En présence du CZA4, les colorants ont été complètement décolorés et dégradés après 90 min d'irradiations: ultraviolette (365 nm) et solaire. Le taux de décoloration par la photolyse directe des colorants n'accède pas les 28% dans les mêmes conditions. La régénération du matériau qui a été soumis aux expériences de la sorption de colorant a été suivie d'un quatrième cycle de régénération avec une bonne efficacité.

**Mots clés:** HDL, Colorants, Adsorption, Photodégradation catalytique, Irradiation UV, Calcination.

## Abstract

In the present work, three materials type layered double hydroxides "LDH" (ZAF3-HT, ZA3-HT and ZA4-HT) were synthesized and followed by heat treatment at 500°C (CZAF3, CZA3 and CZA4). The materials were characterized by several technics. The prepared materials were used to remove organic pollutants (industrial dyes) from water via two different processes: adsorption and heterogeneous photocatalysis.

The investigations were related to the influence of the parameters governing the adsorption of the anionic dyes of textile industry indigo carmine and green Bezanyl-F2B from aqueous solutions in particular the kinetic, concentration of the solution, pH effect, sorption isotherms and temperature. The removal of the dyes by adsorption process showed that the adsorbed quantities by the calcined materials are much higher than those obtained by LDHs phases. Furthermore, the regeneration of CZAF3, CZA3 and CZA4 showed their stability for at least two thermal cycles.

The second type of treatment is the heterogeneous photocatalysis. The CZA4 material was used as photo-catalyst to enhance the degradation of the following cationic dyes: Rhodamine B (Rh-B) and crystal violet (CV). In the presence of CZA4, the dyes were completely discolored and degraded after 90 min of exposition to ultraviolet (365nm) and solar radiations. The discoloration rate by direct photolysis was less than 28% under the same conditions. The reusability study of CZA4 showed a good stable efficiency after four uses under ultraviolet and sunlight radiation.

**Keywords:** HDL, Dyes, Adsorption, Catalytic Photodegradation, ultraviolet irradiation, Calcination.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير ثلاث مواد تنتمي إلى عائلة هيدروكسيد ثنائي الورقي "HDL" (ZAF3-HT, ZA3-HT, ZA4-HT) تليها المعالجة الحرارية بدرجة حرارة 500°C لتحضير (CZAF3, CZA3, CZA4). تم تحديد المواد المتحصل عليها بطرق تحليلية مختلفة. استعملت هذه المواد لإزالة أصباغ النسيج الأنيونية (ملوثات عضوية) في محاليل مائية بواسطة طريقتين مختلفتين: الإدمصاص والمحفز الضوئي الغير المتجانس.

يتعلق البحث بتأثير مختلف العوامل التي تحكم إدمصاص أصباغ النسيج الأنيونية (كارمن انديغو وأخضر البنزويل) في محاليل مائية لاسيما الحركية، تركيز المحلول، تأثير الأس الهيدروجيني للمحلول، إيزوترم الإدمصاص و درجة الحرارة. كما أثبتت دراسة إزالة الملونات الأنيونية بواسطة الإدمصاص أن الكميات المزالة بالمواد المعالجة حراريا أكبر بكثير من تلك المتحصل عليها ب HDL إضافة إلى إمكانية إعادة استعمال المواد CZAF3, CZA3 و CZA4 على الأقل لدورتين إضافيتين.

النوع الثاني من المعالجة عبارة عن التحفيز الضوئي الغير المتجانس. تم استعمال CZA4 كوسيط ضوئي لتعزيز خسف للأصباغ النسيج الكاتيونية التالية: (روضامين ب والكريستال البنفسجي). في وجود CZA4، الأصباغ تفقد اللون كليا و تخسف بعد 90 دقيقة من تعرضهما للأشعة فوق البنفسجية (365nm) و أشعة الشمس، في حين لم يتعدى معدل زوال اللون 28% بالتفكك الضوئي المباشر في غياب CZA4 وتحت نفس الشروط. أثبتت الدراسة كذلك يمكن إعادة استعمال CZA4 لأربع دورات متتالية.

**كلمات المفتاح:** هيدروكسيد ثنائي الورقي، الملونات، الإدمصاص، التفكك الضوئي المحفز، الأشعة فوق البنفسجية، المعالجة الحرارية.

# TABLE DES MATIERES

Remerciements

Table des matières

**Introduction Générale** \_\_\_\_\_ **1**

## **CHAPITRE I: PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES** \_\_\_\_\_ **4**

**I.1 Introduction** \_\_\_\_\_ **4**

**I.2 Historique de la découverte des HDL** \_\_\_\_\_ **5**

**I.3 Description structurale des HDL** \_\_\_\_\_ **6**

I.3.1 Feuillet \_\_\_\_\_ 8

I.3.2 L'espace interfoliaire \_\_\_\_\_ 8

I.3.3 Empilement des feuillets \_\_\_\_\_ 9

**I.4 Composition chimiques des phases HDL** \_\_\_\_\_ **10**

I.4.1 La nature des métaux  $M^{II}$  et  $M^{III}$  dans le feuillet \_\_\_\_\_ 10

I.4.2 Les Valeurs de X \_\_\_\_\_ 11

I.4.3 Les entités de compensation et la distance interlamellaire \_\_\_\_\_ 11

**I.5 Méthodes de synthèse et post-traitement des HDL** \_\_\_\_\_ **13**

I.5.1 Synthèses \_\_\_\_\_ 13

*I.5.1.1 Coprécipitation à pH constant* \_\_\_\_\_ 13

*a) Coprécipitation à sursaturation élevée* \_\_\_\_\_ 14

*b) Coprécipitation à basse sursaturation* \_\_\_\_\_ 14

*I.5.1.2 Coprécipitation à pH variable* \_\_\_\_\_ 15

*I.5.1.3 Voie hydrothermale* \_\_\_\_\_ 15

*a) Synthèse hydrothermale* \_\_\_\_\_ 15

*b) Recristallisation hydrothermale* \_\_\_\_\_ 15

*I.5.1.4 Méthode Sel + oxyde* \_\_\_\_\_ 15

*I.5.1.5 Hydrolyse induite* \_\_\_\_\_ 16

*I.5.1.6 Sol gel* \_\_\_\_\_ 16

I.5.2 Modification \_\_\_\_\_ 16

*I.5.2.1 Echange anionique* \_\_\_\_\_ 16

I.5.2.2 Reconstruction	17
I.5.2.3 Délamination/réempilement	18
<b>I.6 Applications des HDL</b>	<b>18</b>
I.6.1 Applications en catalyse	19
I.6.2 Applications médicales	19
I.6.3 Applications environnementales	20
I.6.4 Applications diverses	20
<b>I.7 Méthodes usuelles de caractérisation des HDL</b>	<b>21</b>
I.7.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X	21
I.7.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR	22
I.7.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	22
I.7.4 Analyse texturale (méthode BET)	22
I.7.5 Analyse thermique ATD et ATG	24
I.7.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	24
I.7.5.2 Analyse thermique différentielle (ATD)	24
<b>Références</b>	<b>26</b>

## **CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES PHASES HDL PRÉPARÉES**

<b>II.1 Introduction</b>	<b>36</b>
<b>II.2 Synthèse des matériaux</b>	<b>36</b>
II.2.1 Produits utilisés	36
II.2.2 Synthèse des hydrotalcites (Zn/Al=3 et 4)	36
II.2.3 Préparation d'une hydrotalcite (Zn/(Al+Fe)=3)	38
II.2.4 Calcination des hydrotalcites préparées	38
II.2.5 Réhydratation des HDLs calcinées par sorption des colorants acides	38
<b>II.3 Techniques de caractérisation</b>	<b>39</b>
<b>II.4 Caractérisation des matériaux Zn/Al = 3 et 4</b>	<b>40</b>
II.4.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X	40
II.4.2 Analyse infrarouge FT-IR	42
II.4.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.4.4 Analyse texturale (méthode BET)	45
II.4.5 Analyse thermogravimétrie	47

<b>II.5 Caractérisation du matériau Zn/(Al+Fe) = 3/1</b>	<b>48</b>
II.5.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X	48
II.5.2 Analyse infrarouge FT-IR	50
II.5.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	51
II.5.4 Analyse texturale (méthode BET)	52
II.5.5 Analyse thermogravimétrie	53
<b>Références</b>	<b>55</b>

## **CHAPITRE III : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS** 58

<b>III.1 Historique des colorants</b>	<b>58</b>
<b>III.2 Composition chimique des colorants</b>	<b>59</b>
<b>III.3 Classification des colorants</b>	<b>60</b>
III.3.1 Classification chimique	61
<i>III.3.1.1 Colorants azoïques</i>	61
<i>III.3.1.2 Colorants anthraquinoniques</i>	61
<i>III.3.1.3 Colorants triphénylméthane</i>	62
<i>III.3.1.4 Colorants indigoïdes</i>	62
<i>III.3.1.5 Colorants xanthène</i>	63
<i>III.3.1.6 Colorants nitrés et nitrosés</i>	63
<i>III.3.1.7 Colorants phtalocyanines</i>	63
III.3.2 Classification tinctoriale	64
<i>III.3.2.1 Colorants acides/anioniques</i>	64
<i>III.3.2.2 Colorants basiques/cationiques</i>	64
<i>III.3.2.3 Colorants de cuve</i>	65
<i>III.3.2.4 Colorants réactifs</i>	65
<i>III.3.2.5 Colorants développés ou azoïques insolubles</i>	65
<i>III.3.2.6 Colorants directs</i>	66
<i>III.3.2.7 Colorants à mordants</i>	66
<i>III.3.2.8 Colorants dispersés</i>	67
<i>III.3.2.9 Colorants métallifères</i>	67
<i>III.3.2.10 Colorants au soufre</i>	68
<i>III.3.2.11 Colorants d'oxydation</i>	68
<b>III.4 Utilisation des colorants</b>	<b>69</b>

<b>III.5 Toxicité et les maladies engendrées par les colorants</b>	<b>69</b>
III.5.1 Toxicité des colorants azoïques	69
III.5.2 Toxicité des colorants indigoïdes	70
III.5.3 Toxicité par les colorants xanthènes	70
III.5.4 Toxicité par les colorants triphénylméthanes	71
<b>III.6 Les effets néfastes des effluents colorés</b>	<b>71</b>
III.6.1 Les dangers évidents	71
III.6.2 Les dangers à long terme	72
<b>Références</b>	<b>74</b>

## **CHAPITRE IV: LES PRINCIPAUX PROCÉDÉS DU TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES COLORANTS** 79

<b>IV.1 Introduction</b>	<b>79</b>
<b>IV.2 Méthodes conventionnelles de traitements des colorants</b>	<b>79</b>
IV.2.1 Méthodes biologiques	80
IV.2.1.1 Traitement aérobie	80
IV.2.1.2 Traitement anaérobie	80
IV.2.2 Méthodes chimiques	81
IV.2.3 Méthodes physiques	82
IV.2.3.1 Coagulation-floculation-décantation	82
IV.2.3.2 Filtration sur membranes	82
IV.2.3.4 Incinération	83
<b>IV.3 Adsorption</b>	<b>83</b>
IV.3.1 Notion d'adsorption	83
IV.3.2 Interface adsorbant/adsorbat	84
IV.3.3 Description du mécanisme d'adsorption	84
IV.3.4 Type d'adsorption	85
IV.3.5 Facteurs influençant l'adsorption	86
IV.3.6 isotherme d'adsorption	86
IV.3.6.1 Modèle de Langmuir	87
IV.3.6.2 Modèle de Freundlich	88
IV.3.7 Modèles cinétiques	88
IV.3.7.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	88

IV.3.7.2	<i>Modèle cinétique du pseudo-second ordre</i>	89
IV.3.8	Etude des paramètres thermodynamiques	90
<b>IV.4</b>	<b>Procédés d'oxydations avancés (POA)</b>	<b>91</b>
IV.4.1	Procédés non photochimiques	92
IV.4.1.1	<i>Ozonation (<math>O_3</math>)</i>	92
IV.4.1.2	<i>Péroxonation (<math>O_3/H_2O_2</math>)</i>	93
IV.4.1.3	<i>Sonolyse</i>	94
IV.4.1.4	<i>Radiolyse</i>	94
IV.4.1.5	<i>Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>)</i>	95
IV.4.2	Procédés électrochimiques	96
IV.4.2.1	<i>Electrochimie directe (oxydation anodique)</i>	96
IV.4.2.2	<i>Electrochimie indirecte (Electro-Fenton)</i>	97
IV.4.3	Procédés photochimiques homogènes	98
IV.4.3.1	<i>Photolyse directe</i>	98
IV.4.3.2	<i>Photolyse de l'ozone (<math>UV/O_3</math>)</i>	98
IV.4.3.3	<i>Photolyse du peroxyde d'hydrogène (<math>UV/H_2O_2</math>)</i>	99
IV.4.3.4	<i>Photolyse du péroxonation (<math>UV/H_2O_2/O_3</math>)</i>	99
IV.4.3.5	<i>Photo-Fenton (<math>UV/Fe^{2+}/H_2O_2</math>)</i>	100
<b>IV.5</b>	<b>Procédés photochimiques hétérogènes: Photocatalyse hétérogène</b>	<b>100</b>
IV.5.1	Principe de la photocatalyse	100
IV.5.2	Mécanisme de la dégradation photocatalytique	102
IV.5.3	Photocatalyseurs	103
IV.5.4	Application de la photocatalyse hétérogène	104
IV.5.5	Paramètres affectant la photocatalyse hétérogène	105
IV.5.5.1	<i>Influence d'accepteurs d'électrons (<math>O_2, H_2O_2, \dots</math>)</i>	105
IV.5.5.2	<i>Influence du pH</i>	106
IV.5.5.3	<i>Influence de l'intensité d'irradiations</i>	107
IV.5.5.4	<i>Influence de la dose en photocatalyseur</i>	107
IV.5.5.5	<i>Influence de la surface spécifique</i>	108
IV.5.5.6	<i>Influence de la concentration initiale du polluant-modèle Langmuir Hinshelwood</i>	108
	<b>Références</b>	<b>110</b>

## CHAPITRE V: APPLICATION DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS A L'ÉLIMINATION DES COLORANTS ANIONIQUES \_\_\_\_\_ 123

<b>V.1 Introduction</b>	<b>123</b>
<b>V.2 Matériaux et méthodes</b>	<b>123</b>
V.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale et la courbe d'étalonnage	124
V.2.2 Effet du pH sur la sorption des colorants	125
V.2.3 L'étude cinétique	125
V.2.4 Les isothermes d'adsorption	126
V.2.5 L'effet de la température sur l'élimination des colorants	126
V.2.6 Etude de réutilisation des adsorbants	127
<b>V.3 Résultats et discussions</b>	<b>127</b>
V.3.1 Effet du pH sur la sorption des colorants	127
V.3.2 L'étude cinétique	128
V.3.3 Les isothermes d'adsorption	131
V.3.4 L'effet de la température sur l'élimination des colorants	136
V.3.5 Etude de réutilisation des adsorbants	138
<b>V.4 Conclusion</b>	<b>140</b>
<b>Références</b>	<b>141</b>

## CHAPITRE VI : DÉGRADATION DES COLORANTS CATIONIQUES PAR LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE A BASE DE «CZA4» SOUS LES RAYONS UV<sub>365</sub> ET SOLAIRE \_\_\_\_\_ 143

<b>VI.1 Introduction</b>	<b>143</b>
<b>VI.2 Matériaux et méthodes</b>	<b>143</b>
VI.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage	145
VI.2.2 Cinétique d'adsorption à l'ombre	145
VI.2.3 Optimisation de la masse du catalyseur	146
VI.2.4 Photolyse directe de la Rhodamine B et cristal violet	146
VI.2.5 Photo-décoloration et photodégradation catalytique	146
VI.2.5.1 Cinétique de la photo-décoloration	146
VI.2.5.2 Cinétique de la photodégradation	147
VI.2.5.3 Effet de la concentration du substrat	147

VI.2.6 Etude de la réutilisation de CZA4	147
<b>VI.3 Résultats et discussions</b>	<b>147</b>
VI.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption à l'ombre	147
VI.3.2 Optimisation de la masse du CZA4	148
VI.3.3 Etude de l'effet d'irradiation seul sur les colorants	149
VI.3.4 Photo-décoloration et photodégradation catalytique	150
<i>VI.3.4.1 Cinétique de la photo-décoloration</i>	150
<i>VI.3.4.2 Cinétique de la photodégradation</i>	152
<i>VI.3.4.3 Effet de la concentration du substrat</i>	154
<i>VI.3.4.4 Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation</i>	155
VI.3.5 Etude de la réutilisation du photo-catalyseur	159
<b>VI.4 Conclusion</b>	<b>160</b>
<b>Références</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>164</b>

A decorative horizontal bar with a purple-to-blue gradient, featuring a slight 3D effect with a darker shadow on the right side.

## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Il est incroyable qu'à l'aube des avancées technologiques spectaculaires, l'être humain pourtant doué de sens supérieurs par rapport aux autres créatures a été incapable de gérer rationnellement une ressource si précieuse « eau » qui est indispensable à toute forme de vie. Le constat amer, faut-il le dire, est que le citoyen, l'agriculteur, l'aquaculteur et surtout de l'industriel ont profité sans scrupule de cette eau à cause de son abondante disponibilité presque gratuite. L'utilisation excessive de l'eau, en particulièrement dans le domaine industriel, est due à ses importantes propriétés à savoir : son utilisation comme solvant et ne possède aucun effet nuisible sur la santé humaine contrairement aux solvants organiques qui sont budgétivores, toxiques et dont la manipulation impose le respect de normes préventives et strictes en matière d'hygiène. Malheureusement, plus de 90% des effluents industriels chargés en polluants solubles et insolubles sont expulsés dans les rivières ou dans les profondeurs des océans sans aucune purification ou traitement préliminaire entraînant la destruction progressive de la faune et de la flore.

Les effluents liquides des diverses industries contiennent des polluants de nature organique et inorganique souvent toxiques pour l'homme et l'environnement. Leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner une pollution de la nappe phréatique et des eaux de surface. Les conséquences de ces rejets sont d'une part une diminution des ressources en eau potable et une perturbation des équilibres de l'écosystème. Les polluants le plus souvent rencontrés sont les colorants synthétiques qui constituent un exemple typique de la pollution soluble. En effet ce type des contaminants est largement utilisé dans notre vie quotidienne (dans l'impression, la teinture textile, le cuir, le bois, l'alimentation, les matières plastiques,... etc). En 1978, une estimation de 59000 tonnes de colorants dans le monde a été perdue durant les différents processus de teinture et rejetée dans le milieu aquatique. Par ailleurs, leur présence dans la nature engendre de sérieux problèmes à cause de leur stabilité et leur faible biodégradabilité. En revanche plusieurs études ont reportés que certains colorants sont toxiques, mutagène et même carcinogène aux espèces marines et aux humains. Ces conséquences nuisibles nous imposent avec acuité de réduire ou éliminer la charge polluante par des traitements adéquats [1].

Plusieurs méthodes de traitement des effluents industriels ont été rapportées et mises en œuvre pour l'élimination de colorants organiques. Les méthodes couramment appliquées pour le traitement d'effluents contaminés par les colorants peuvent être classées en trois catégories:

- les techniques conventionnelles: coagulation/floculation, précipitation/floculation, biodégradation, adsorption sur charbon actif...
- les techniques établies: oxydation, traitement électrochimique, séparation sur membrane, échange ionique, incinération...
- les techniques émergentes: biosorption, biomasse, oxydation avancée "POA". ...

Ce travail s'inscrit dans le cadre des activités de notre Laboratoire de Valorisation des Matériaux «LVM» de l'université de Mostaganem et portant sur les propriétés physico-chimiques et structurales des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) nommées aussi argiles anioniques, sont le plus souvent obtenues par synthèse. Ils représentent une nouvelle classe d'adsorbants minéraux dont la faisabilité de leurs applications à la décontamination des eaux a bien été démontrée au stade du laboratoire, en remplaçant les ions de compensations par des ions organiques (cas des colorants anioniques).

La présente étude a donc pour objectif de synthétiser des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL) à base des ions métalliques:  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  et leurs applications aux traitements des eaux chargées en colorants eu égard que ce type de polluant constitue l'une des plus grandes classes des composés organiques synthétiques et il se caractérise par sa toxicité et par résistance à l'autoépuration

L'élimination des colorants (acides et basiques) en solutions aqueuses a été effectuée par deux procédés sont:

- ❖ L'adsorption (appartenant aux méthodes conventionnelles) est un phénomène de surface basé sur la fixation des polluants sur un support appelé adsorbant.
- ❖ La photocatalyse hétérogène (appartenant au POA) est une méthode destructive dont laquelle on utilise un photo-catalyseur solide. Elle repose sur la formation, in situ, des radicaux dotés d'un pouvoir oxydant élevé, comme les radicaux hydroxyles, capables de décomposer les molécules réfractaires aux molécules biodégradables ou en composés minéraux.

Le manuscrit de cette thèse est subdivisé en six chapitres:

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires «HDL», leurs principales propriétés structurales, leurs méthodes de préparation, les différents champs d'applications et leurs techniques de caractérisation.

Le deuxième chapitre traite la synthèse des matériaux de type hydrotalcite (HDL) (ZAF3-HT, ZA3-HT, ZA4-HT, CZAF3, CZA3 et CZA4) préparés à base des ions métalliques:  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  et de leurs caractérisations.

Le troisième chapitre est consacré aux matières colorantes, leur famille, leurs structures, leurs propriétés et leurs toxicités.

Dans le quatrième chapitre, nous retrouvons les principales méthodes classiques de traitement pour éliminer les polluants organiques (colorants) ainsi que leur élimination par les procédés d'oxydation avancée «POA».



Le cinquième chapitre de ce travail est consacré à L'application des matériaux préparés où sont nos résultats étudiés et présentés avec interprétation de l'élimination de deux colorants anioniques (carmin indigo et vert Bezanyl-F2B) par le procédé d'adsorption.

Le sixième chapitre consiste à traiter les colorants cationiques (Rohdamine B et cristal violet) par la photocatalyse hétérogène. L'efficacité du photocatalyseur «CZA4» a été testée sur la dégradation de ces deux colorants sous deux sources d'irradiation: ultra violette (365 nm) et solaire ainsi que la régénération du matériau.

Notre thèse s'achève par une conclusion générale où nous avons résumé l'essentiel de nos résultats.

### **Référence**

- [1] M. Bouraada, SYNTHESE, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse Doctorat (2008), Université de Mostaganem, Algérie.



**CHAPITRE I:**  
**PRESENTATION GENERALE SUR LES**  
**HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES**

## CHAPITRE I

### PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRE

#### I.1 Introduction

Les argiles appartiennent à la famille des matériaux lamellaires, ce sont des composés minéraux connus depuis plusieurs décennies. Elles sont utilisées quotidiennement par nos ancêtres dans les différents domaines: comme matière de construction grâce à leurs malléabilités, pour le traitement des cheveux et des peaux et comme additifs dans les médicaments facilitant la digestion.

Les recherches scientifiques et l'innovation technologique ont permis de transformer les usages traditionnels des argiles en produits de plus en plus techniques et d'élargir leurs champs d'application. Les matières argileuses sont utilisées dans la fabrication du papier, dans l'industrie de la céramique, dans l'industrie pétrolière et dans l'industrie agricole.

Les argiles sont divisées en deux grandes classes : les argiles cationiques que l'on retrouve abondamment dans la nature, constituées d'espaces interfoliaires qui sont occupés par des cations compensateurs et les argiles anioniques nommées aussi hydroxydes doubles lamellaires « HDLs » (Figure I.1). Les argiles anioniques, sont plutôt rares dans la nature mais sont simples et relativement peu coûteuses à préparer au laboratoire. Ces composés synthétiques peuvent être utilisés tels qu'ils sont ou, dans la majorité des cas sont préalablement calcinés avant utilisation.

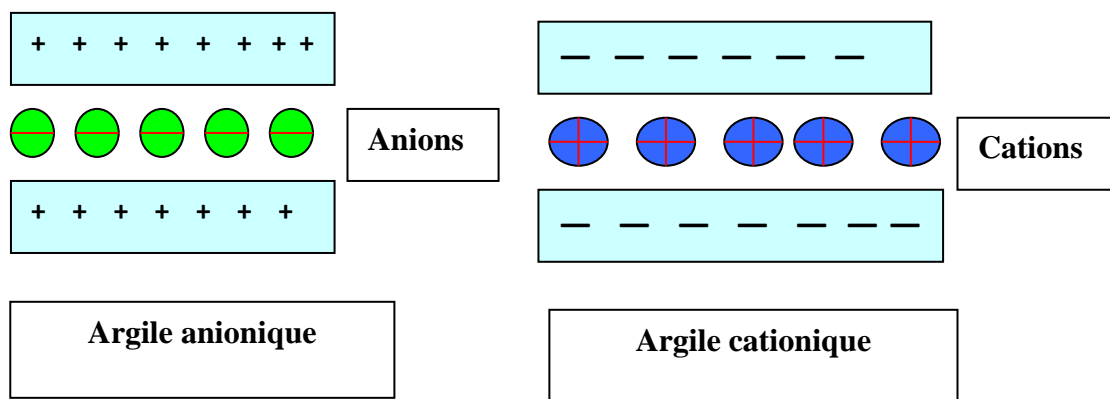


Figure I.1 Schéma simplifié de deux types d'argiles.

## **I.2 Historique de la découverte des HDLs**

Les Hydrotalcites, appelées aussi les Hydroxydes doubles lamellaires, ont été découvertes en Suède au milieu du XIX<sup>ième</sup> siècle par le Minéralogiste Hochsletter. Ces matériaux sont de nature minérale facilement broyable ressemblant à une poudre blanche du talc (figure I.2).



**Figure I.2** Hydrotalcite

La première formule chimique de l'hydrotalcite naturelle a été proposée en 1915 par le professeur E. Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie). Cette Formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  a été aussi la première à mettre en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure contrairement à l'ancienne idée selon laquelle ces matériaux sont composés par un mélange d'hydroxyde [1]. Les hydrotalcites naturelles sont des hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium de forme feuilletée ou de masse fibreuse [2].

S'appuyant sur les résultats des rayons X, Aminoff et Broomé en 1930 ont démontré l'existence de deux polytypes d'hydrotalcite, le premier possède une structure symétrique rhomboédrique (3R) appelé "hydrotalcite" et le second une symétrie hexagonale appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse [3].

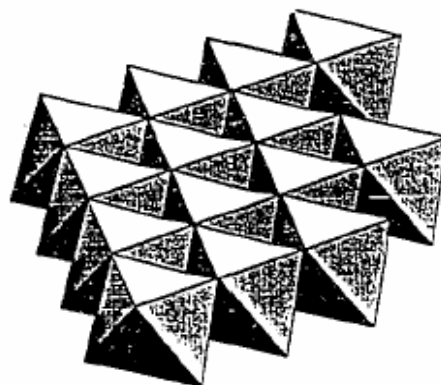
En 1942, Feitknecht est le premier chercheur qui a synthétisé des composés de type d'hydroxyde double lamellaire [4], Il leurs a été donné le nom « doppelschichtstrukturen » qui

signifie structure à double couche. Il a considéré que la structure des hydrotalcites synthétisés est constituée d'un simple empilement de feuillets de brucite  $Mg(OH)_2$  et de feuillets de bayerite  $Al(OH)_3$ . Cette hypothèse a été refusée dans les années 60 par Allmann [5] et par Taylor [6] 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.

### **I.3 Description structurale des HDLs**

Les hydroxydes doubles lamellaire, appelées aussi les argiles anioniques, sont des matériaux non toxiques, facilement synthétisables au laboratoire et leurs abondances dans la nature est très faible. A la fin des années soixante, ces matériaux ont attirés une grande attention à cause de leurs propriétés d'échange ioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [7]. Pour ces raisons, les HDLs ont fait l'objet de nombreuses études et de plusieurs publications sur leurs caractérisations structurales. La mise en œuvre des nouvelles méthodes de préparations de nouveaux composés lamellaires de type HDL et de leurs applications.

Les HDLs se présentent comme des cristallites sous forme de plaquette résultent d'un empilement d'un certain nombre de feuillets [8]. Leurs structures ont été reportées dans les études Taylor [9], Brown [10, 11] et Allmann [12, 13] sur des phases naturelles. Elles dérivent de la structure de brucite  $Mg(OH)_2$  qui est constituée par un enchainement des octaèdres dont leurs centre est occupés par un métal divalent  $Mg^{2+}$  et leurs sommets par les groupements hydroxyles (Figure I.3) [14]. Chaque octaèdre partage leurs arrêtes avec les octaèdres adjacents et forment ainsi une chaîne infinie des feuillets neutres. Ces derniers sont empilés les uns au-dessus des autres où leur cohésion est assuré par les liaisons d'hydrogène.



**Figure I.3** Structure de brucite  $Mg(OH)_2$

Les feuillets hydroxylés des HDLs ont la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents (ex:  $\text{Al}^{3+}$  dans hydrotalcite naturelle et  $\text{Fe}^{3+}$  pour les pyroaurites); créant ainsi un excédent de charge positive [15,16]. Cette dernière est compensée par les charges négatives des anions dans l'espace interlamellaire qui se répartissent d'une manière aléatoire assurant la neutralité électrique de l'ensemble. Il se trouve aussi dans ce domaine interlamellaire des molécules d'eau (Figure I.4) [17-19]. Les anions de compensation sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux groupements hydroxyles des feuillets par des liaisons d'hydrogène [12].

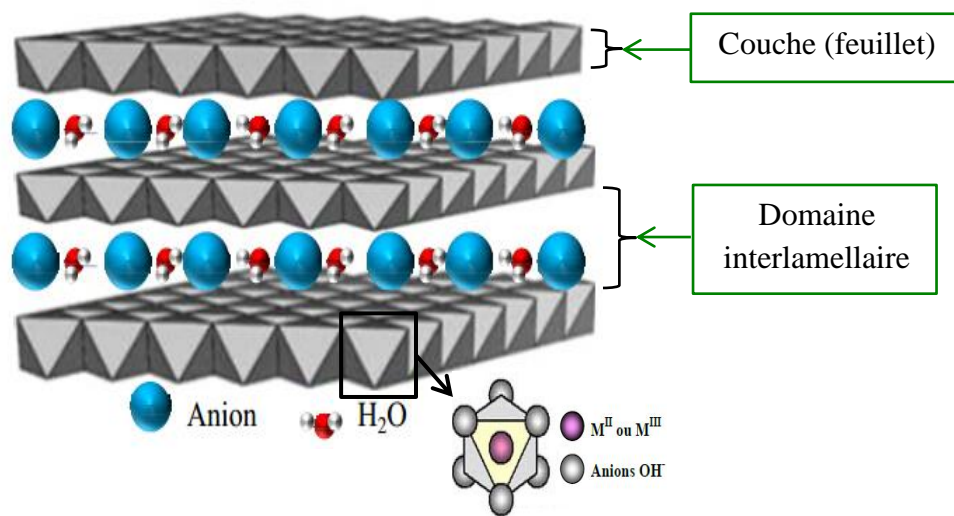
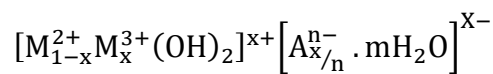


Figure I.4 Schéma de l'empilement des feuillets dans les HDLs [20].

La composition de la matrice des matériaux de type hydrotalcite peut être exprimé d'une manière générale par la formule suivante :



Avec:

- $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  désignent les cations di et trivalents
- $\text{X}^{n-}$  l'anion organique ou inorganique intercalé et qui porte une charge négative égale à n
- m est le nombre des molécules d'eau dans la distance interfeuillets
- $X = n \text{M}^{3+} / n (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$  est le taux du métal trivalent.

Cette formule montre clairement que la structure des HDLs est composée principalement par deux parties distinctes : le feuillet  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$  et l'interfeuillet  $[A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{x-}$  [21,22].

**I.3.1 Feuillet**

Généralement la composition des feuillets des hydrotalcites naturelles sont constituées par un nombre très restreint des cations métalliques (Tableau I.1):  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...etc, par contre dans les HDLs synthétiques, ils peuvent être composés par un mélange des métaux di, tri et même tétravalent où leur répartition au sein des couches est souvent désordonnée [23-26]. L'épaisseur des feuillets est la dimension des plans d'octaèdres qui les composent (perpendiculaire à l'axe d'empilement). Elle est communément fixée à 4,8 Å.

**Tableau I.1** Minéraux naturels appartenant à la famille des HDLs [27].

Nom	Composition Chimique
Manasséite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Pyroaurite et Sjögrenite	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Stichtite	$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Meixnétrie	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}] (OH)_2 \cdot 4H_2O$
Takovite	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Reevesite	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Desautelsite	$[Mg_6Mn_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$
Coalingite	$[Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}] CO_3 \cdot 2H_2O$
Woodwardite	$[Cu_4Al_2(OH)_{12}] SO_4 \cdot 4H_2O$

**I.3.2 L'espace interfoliaire**

L'espace interfoliaire sépare deux feuillets brucitiques consécutifs et servira à compenser la charge positive de ces derniers par les anions et les molécules d'eau. Les premières études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal [5, 9, 13, 16], la diffraction sur poudre [28], la RMN [29,30], et l'EXAFS [31] montrent que cette région est fortement désordonnée.

Dans les matrices naturelles, l'anion carbonate est toujours présent à cause de leur forte affinité avec les phases d'hydroxyde double lamellaire. Dans le cas des phases

synthétiques, il n'existe aucune limitation d'intercaler des différents anions (organiques ou inorganiques) dans cet espace à l'exception qu'ils soient stables et finir par l'obtention des phases HDLs pures bien cristallisées. La synthèse des HDLs avec des anions différents de carbonates nécessite une atmosphère inerte exempte de CO<sub>2</sub>. Les anions de compensation établissent des liaisons d'hydrogène ou de type de Van der Waals avec les groupements hydroxydes OH des feuillets. En effet, l'état de cristallinité des matériaux HDLs dépend étroitement avec les anions occupant l'espace interlamellaire. Cependant, la distance de ce dernier est déterminée par la taille, le nombre, l'agencement des anions et leurs interactions avec les hydroxydes des feuillets.

### **I.3.3 Empilement des feuillets**

Les polytypes des phases HDLs se différencient par la séquence d'empilement des feuillets (hexagonaux H ou rhomboédriques R), la répartition des cations métalliques dans les feuillets, et par les anions de compensation.

D'une manière générale, les HDLs synthétiques sont des polytypes de symétrie rhomboédrique notés 3R. Dans ce type la maille élémentaire est constituée de trois feuillets. Le polytype 2H (plus rare) est de symétrie hexagonale dont sa maille élémentaire contient deux feuillets (Figure I.5).

Ces matériaux sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre  $a$  et  $c$  qui varient en fonction de composition chimique des feuillets et de la nature des entités interlamellaires. Le paramètre de maille  $a$ , lié à la distance inter-cation dans le feuillet, est influencé par la nature et le rayon ionique des cations métalliques, ainsi par le taux de substitution du métal trivalent [32]. Généralement sa valeur est légèrement supérieure à 3 Å. Le paramètre  $c$  est modifié par le type, l'orientation et la charge des anions intercalés. Ce paramètre dépend également avec le taux d'hydratation et de la nature des liaisons établies avec les hydroxydes des feuillets.

La pyroaurite [Mg<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>.CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O] est de polytype 3R, les paramètres de sa maille étant  $a=3.109\text{Å}$  et  $c= 3d = 23.41\text{Å}$  ( $d$  représente l'épaisseur d'un feuillet et interfeuillet). Les formes sjögrenite appartenant aux polytypes de symétrie hexagonale 2H avec leurs paramètres de maille sont  $a= 3.1\text{Å}$  et  $c = 2d=15.5 \text{Å}$ .

Il est important de signaler que les composés HDLs synthétiques ont tendance à adopter la symétrie rhomboédrique (polytype 3R) et ils sont très souvent dits de type hydrotalcite par référence au minéral de même symétrie [27,33].

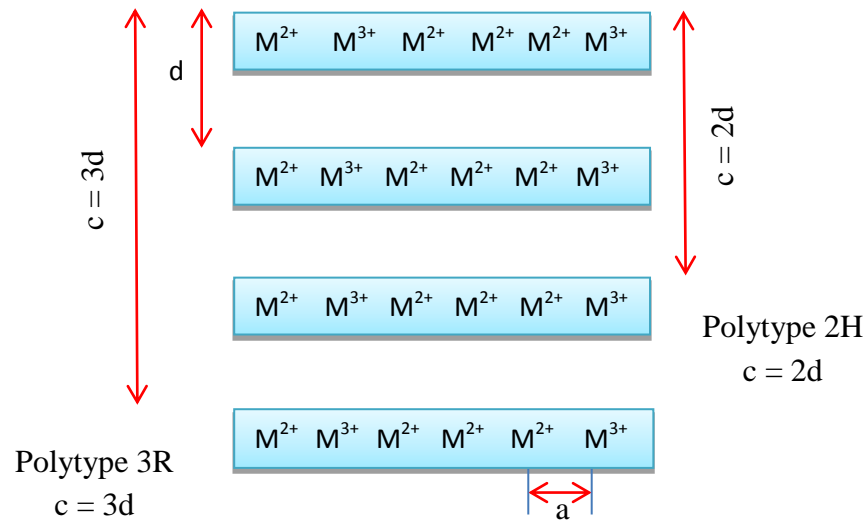


Figure I.5 Les polytypes des HDLs.

## I.4 Composition chimique des phases HDLs

### I.4.1 La nature des métaux M<sup>II</sup> et M<sup>III</sup> dans le feuillet

La formule générale des HDLs montre clairement qu'il est possible de synthétiser un nombre illimité de ces composés avec des stœchiométries différentes et avec de nombreux cations métalliques de valence identique ou différent. En connaissant que le feuillet des hydrotalcites résulte d'une substitution partielle du métal divalent par un métal trivalent, ce dernier doit s'insérer au sein des octaèdres, unité principale du feuillet, sans les déformés pour obtenir une phase pure des HDLs. La taille ou le rayon ionique des cations de substitution est un paramètre très important et qui ne soit pas trop différent de celui de Mg. Le tableau I.2 regroupe les rayons ioniques de tous les métaux divalent et trivalent susceptible d'intervenir dans une structure de type HDL.

**Tableau I.2** Rayons ioniques de quelques métaux utilisés dans la synthèse des HDLs [34].

M (II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M (III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Le rayon ionique de  $\text{Be}^{2+}$  est trop petit par rapport à celui du  $\text{Mg}^{2+}$ , alors que le  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont des cations très volumineux où leurs présences dans les octaèdres provoquent une ouverture de ces unités sur le domaine interlamellaire. Par conséquence les composés obtenus ont des structures différentes [4, 35]. Cependant, il a été reporté par certains auteurs que les HDLs naturelles ou synthétiques peuvent contenir de petite quantité en  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$  [3, 36, 37].

Concernant les cations trivalents qui possèdent un rayon ionique varie entre 0,5 et 0,8 Å conduisent à la formation des hydroxydes doubles lamellaires [38].

#### I.4.2 Les Valeurs de X

X représente le taux du métal trivalent, sa valeur doit être comprise entre 0,1 et 0,5 pour obtenir une structure de type hydrotalcite. Toutefois l'obtention d'une structure pure des HDLs n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases). Lorsque l'ion trivalent est  $\text{Al}^{3+}$  et l'ion divalent est  $\text{Mg}^{2+}$ , des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et, inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [38].

#### I.4.3 Les entités de compensation et la distance interlamellaire

Comme il a été mentionné auparavant, les anions interlamellaires neutralisent l'excès de la charge positive des feuillets HDL. Ces anions sont généralement présentent dans le domaine interfoliaire d'une manière désordonnée avec les molécules d'eau et peuvent être de nature, de composition et de charges négatives différentes. Parmi les nombreux anions intercalés rapportés dans la littérature, nous pouvons citer les suivants :

Les halogénures :  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,...

Les oxoanions :  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,...

Les complexes métalliques :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , ...

Les polyoxométallates :  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , ...

Les anions organiques : Téréphtalates, carboxylates, sulfonates, porphyrines, dodécylsulfates, oxalates, poly(alkyl-aryl)sulfonates, benzoates, cyclodextrine [39, 40].

Les complexes organométalliques :  $[\text{Ru}(4,7\text{-diphényl-1,10-phenanthroline sulfonate})_3]^{4-}$

Les macromolécules naturelles ou synthétiques : ADN [41,42], polymères, ...

La distance de l'espace interfeuille des hydrotalcites est déterminée par la taille et l'orientation des anions de compensation. Le tableau 3 représente la variation de la distance interlamellaire «d» en fonction de la nature de l'anion intercalé [43].

**Tableau I.3** Valeurs de d en fonction de l'anion de compensation

Anion	d (Å)
$\text{OH}^-$	7,55
$\text{CO}_3^{2-}$	7,65
$\text{F}^-$	7,66
$\text{Cl}^-$	7,86
$\text{Br}^-$	7,95
$\text{I}^-$	8,16
$\text{NO}_3^-$	8,79
$\text{SO}_4^{2-}$	8,58
$\text{ClO}_4^-$	9,20

La lecture de ce tableau montre que le paramètre d augmente avec la taille de l'anion. L'étude de Boehm et al. en 1977 [44] a 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 7,73Å à 32,6Å en échangeant les chlorures par alkyl-sulfate ( $n\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4$ ). Toutefois ce paramètre est insuffisant pour expliquer la faible valeur de d, mentionnée dans le tableau, pour les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ , et la grande différence de la distance interlamellaire en présence  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{ClO}_4^-$  malgré que ces deux anions ont une taille presque identique.

L'épaisseur de l'espace interlamellaire dépend également de la température et le taux d'humidité [9, 45]. La valeur du paramètre d du matériau Mg-Al- $\text{CO}_3$  saturé en eau varie de 7,9Å à 6,6Å lorsque ce matériau est complètement déshydraté. D'autres travaux intéressants

rapportés par Bish [46] montrent que la distance interlamellaire d'un HDL «Ni-Al-Cl» passe de 7,8Å dans l'eau à 12,9Å dans l'éthylène glycol.

La variation de la distance interfoliaire dans les hydroxydes doubles lamellaires dépend de plusieurs facteurs: la nature de l'anion de compensation (taille, la charge, la structure, leurs arrangements, leurs orientations dans le domaine interlamellaire), la nature du solvant (polarité et la taille moléculaire) et la densité de charge portée par le feuillet.

## **I.5 Méthodes de synthèse et post-traitement des HDLs**

A la différence des argiles cationiques, les hydroxydes doubles lamellaire son très rares dans la nature par contre ils sont aisément préparés au laboratoire en utilisant différentes méthodes, relativement simples et surtout très peu couteuses, qui aboutissent à l'obtention des phases HDLs bien cristallisés. Ces techniques permettent de préparer un grand nombre de nouveaux matériaux dont les principales sont décrient ci-après.

### **I.5.1 Synthèses**

#### *1.5.1.1 Coprécipitation à pH constant*

Cette méthode est la plus simple et la plus utilisée dans la préparation des phases HDLs. La première étape de cette technique consiste à provoquer la précipitation simultanée des métaux divalents et trivalents (issu de la dissolution des sels métalliques en proportions adéquates) par l'addition d'une solution basique en maintenant le pH du mélange constant [3, 14, 47]. Pour synthétiser des phases HDLs par la coprécipitation, il faut que:

- La valeur du rapport molaire entre les métaux (x) varie entre 0,2 à 0,4.
- La quantité des anions à introduire est déterminée en se basant sur la relation suivante:  
$$1/n \leq A^{n-}/M^{3+} \leq 1$$
- Le choix de la valeur de pH, qui dépend de la nature et la concentration des cations métalliques, doit être supérieur ou au moins égal au pH de précipitation du métal le plus soluble [48]. Généralement les valeurs optimales de pH pour les précipitations varient entre 7 et 10. A des pH supérieur à 10, il peut avoir la redissolution du métal comme dans le cas Al, Cr et Zn [35].

La seconde étape permet d'améliorer l'état de cristallinité des particules obtenues dans la phase de précipitation par un traitement hydrothermique où la suspension est chauffée à des températures allant de 65 à 80°C pendant une nuit à une semaine sous la pression atmosphérique.

Concernant la partie de coprécipitation, on distingue deux procédures: la première dite « coprécipitation à sursaturation élevée» et la seconde appelée «coprécipitation à basse sursaturation».

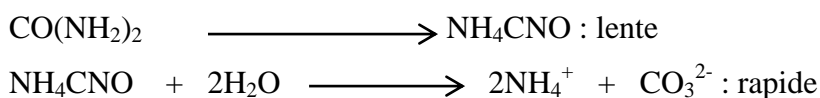
*a) Coprécipitation à sursaturation élevée:*

La solution métallique est ajoutée à la solution alcaline (ou la solution contenant l'anion à intercalé) très rapidement à pH constant.

*b) Coprécipitation à basse sursaturation:*

Cette voie la plus couramment utilisée dans la synthèse des HDLs. Les agents de précipitation basiques (NaOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) sont lentement mélangés (avec un débit très faible) avec la solution des sels métalliques en maintenant le pH constant [48]. Cette technique permet d'obtenir des structures bien cristallisées [49].

Une variante de cette partie de coprécipitation utilisant l'urée comme source basiques pour précipiter les cations métalliques [50]. L'urée est une base faible, soluble dans l'eau et sa décomposition est contrôlable par la température [51]. La décomposition de l'urée se fait à des températures au-dessus de 70°C en deux étapes: la formation de cyanate d'ammonium (NH<sub>4</sub>CNO), et l'hydrolyse de ce dernier en ammonium et carbonates (réaction rapide):



La précipitation est contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée, qui augmente avec l'élévation de la température (soit de 200 fois en passant de 60 à 100°C). Les produits de décomposition tamponnent le pH de la solution autour de 9, pH favorable pour la précipitation des hydroxydes métalliques

Cependant la préparation de certaines phases des HDLs ne peut être obtenue par la méthode de coprécipitation, cela est dû à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [52].

### ***1.5.1.2 Coprécipitation à pH variable***

Ce procédé consiste à l'addition d'une solution contenant les sels métalliques des cations di et trivalent à une solution alcaline contenant l'anion de compensation sous une agitation vigoureuse. Durant la précipitation, la valeur du pH du mélange varie continuellement. Des HDLs de compositions variables: MgAl-, NiAl-, CoMnAl-, CoMnMgAl- et NiCrAl- contenant des anions interlamellaires  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été préparés par cette méthode [53].

### ***1.5.1.3 Voie hydrothermale***

Les HDLs sont synthétisés par la méthode hydrothermale sous une pression et une température très élevée. Cette méthode est subdivisée en deux types:

#### ***a) Synthèse hydrothermale :***

Paush et al [54] décrivent les conditions de préparation de Mg-Al- $\text{CO}_3$  par ce procédé. Une suspension d'oxydes mixtes de magnésium et d'aluminium est chauffée à 100°C sous une pression d'environ 100MPa. L'expérience nécessite un équipement spécifique et assez lourd.

#### ***b) Recristallisation hydrothermale :***

L'objectif de cette technique est d'améliorer la cristallinité des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés selon d'autres méthodes par un traitement hydrothermal. Ces matériaux sont mis en suspension et chauffés jusqu'à 150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène.

### ***1.5.1.4 Méthode Sel + oxyde***

Boehm et Woltermann ont utilisés cette méthode pour synthétiser Zn-Cr-Cl. Cette méthode est basée par l'addition très lente d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension d'oxyde du métal divalent sous une agitation mécanique [4, 32]. La préparation des HDLs par la voie sel + oxyde permet d'obtenir des phases bien cristallisées [26, 31, 55].

### ***1.5.1.5 Hydrolyse induite***

Selon Taylor [26], cette technique est la plus proche du processus naturel de formation des composés de type hydroalcites. Elle consiste à précipiter l'hydroxyde du métal trivalent à un pH légèrement inférieur au pH de la précipitation du deuxième cation. Une autre solution contenant le cation métallique divalent est préparée en ajustant le pH à la même valeur de la solution précédente. Enfin la suspension d'hydroxyde du métal trivalent est ajoutée à la solution du cation divalent en maintenant le pH constant par l'ajout d'une base.

### ***1.5.1.6 Sol gel***

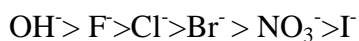
Cette méthode a été utilisée dans les premiers temps dans la synthèse de Mg-Al en utilisant de l'éthoxyde de magnésium et différentes sources d'aluminium (tri sec butoxyde d'aluminium, acétyl acétonate d'aluminium...) en tant que précurseurs. Leur principe est basé sur l'hydrolyse à chaud des acétates de métaux divalents et trivalents dispersés dans un polyol liquide tel que l'éthylène glycol [56]. La synthèse par sol gel ne nécessite pas un contrôle de pH, ajout d'une solution basique ou de travailler sous une atmosphère contrôlée durant l'expérience. Cette technique, en milieu organique, permet de préparer des HDLs possédant des surfaces spécifiques supérieures à celle obtenus par la coprécipitation (150 m<sup>2</sup>/g).

## **1.5.2 Modification**

### ***1.5.2.1 Echange anionique***

L'échange anionique est l'une des principales propriétés des HDLs. La nature des liaisons entre les anions et la structure hôte (des liaisons faibles) permet d'intercaler différentes espèces anioniques et par conséquent d'obtenir de nouveaux matériaux. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des anions interlamellaires de faibles affinités (nitrates, chlorures,...) est dispersé dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Cette expérience nécessite également de travailler sous une atmosphère dépourvue de CO<sub>2</sub> pour éviter l'intercalation préférentielle des anions carbonates [57- 61]. Généralement l'échange se termine après un temps de séjour de 24 h à la température ambiante ou en chauffant modérément.

L'échange anionique est plus facile lorsqu'on intercale des anions possédant une affinité plus grande que celles présentes dans HDL précurseur. Miyata a proposé une échelle d'affinité pour les anions mono- et divalents:



La position du classement des nitrates et les chlorures justifie leurs utilisations comme des anions sortants et comme contre-anions des sels métalliques employés dans la synthèse des HDLs [62, 63].

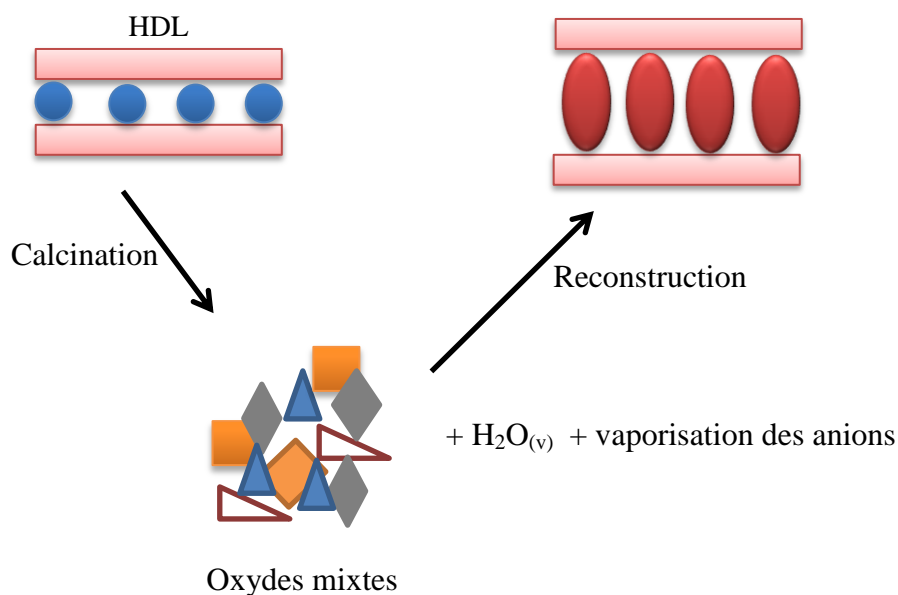
Cette méthode a été proposée pour la première fois par Bish [46] qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonates et les ions chlorures, nitrates, bromure et sulfates. Plus tard une grande variété des anions organiques et inorganiques ont été incorporés dans les HDLs en utilisant cette méthode: carboxylates [64], phosphonates [65], naproxen [66], dérivés de b-Cyclodextrine [67], sulfonates [68], ions phosphates [69], ions complexes métalliques [70].

### 1.5.2.2 Reconstruction

La méthode de reconstruction a été développée par Chibwe et Jones [71] sur des HDLs à base de magnésium et d'aluminium. Elle consiste à chauffer un HDL précurseur à une température suffisante pour volatiliser l'anion intercalé afin de former des oxydes mixtes «LDOs» (Layered Double Oxydes). Généralement les composés de type hydrotalcite sont calcinés à une température de 450°C. Les oxydes mixtes obtenues sont très réactifs et retrouvent la structure du départ par simple remise en suspension dans une solution aqueuse de l'anion à intercaler (Figure I.6). Cette importante propriété est appelée «effet mémoire». La réaction de réhydratation peut être réalisée à la température ambiante ou à reflux.

Le précurseur le plus adapté est la phase carbonatée car elle peut se décomposer totalement et rapidement à faible température. Les phases intercalées par les halogénures, les nitrates ou les composés organiques peuvent être aussi envisagés la reconstruction. Carlino et al [72, 73] préconisent pour la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> une calcination lente où l'augmentation de la température est de l'ordre de 1°C/min. Cette technique évite l'expulsion rapide du CO<sub>2</sub> et des molécules d'eau qui conduirait après la réhydratation à une phase faiblement cristallisée.

Cette méthode permet d'insérer des molécules anioniques volumineuses difficiles à les intercaler par d'autres moyens [74,75].



**Figure I.6** Représentation Schématique du procédé de reconstruction

### 1.5.2.3 Délamination/réempilement

Ce processus a débuté très récemment (les années 2000) et permet de délaminer les phases HDLs. La délamination de ces composés permet l'expansion du domaine interfeuillet conduisant à des solutions colloïdales stables. Pour cela, les forces d'attractions entre les feuillettes sont affaiblies par l'insertion d'un surfactant (dodécylsulfate), puis le matériau est mis en suspension dans un solvant polaire comme le butanol ou le formamide [64, 76 - 79]. La mise à reflux du système conduit alors à une suspension colloïdale.

## I.6 Applications des HDLs

Les domaines d'applications des HDLs et leurs composés calcinés sont extrêmement variés. Ces matériaux représentent une source peu coûteuse, facilement synthétisable et potentiellement recyclable. Ils sont utilisés dans la catalyse [80], dans les produits pharmaceutiques [81], dans le domaine médical, et dans la décontamination des eaux par échange ionique [82] ou par adsorption [60, 83].

### **I.6.1 Applications en catalyse**

La décomposition thermique des phases HDLs conduit à la formation des oxydes mixtes homogènes, avec des tailles cristallines de l'ordre de quelques micromètres, utilisés comme catalyseurs, précurseurs et support des catalyseurs [19]. Ces oxydes possèdent des propriétés basiques très utiles et une surface spécifique relativement élevée. En catalyse, les réactions ont lieu aux interfaces. Par exemple, la présence d'un grand nombre des sites basiques à la surface  $O^{2-}$  facilite les réactions de condensation des aldéhydes et des cétones [84, 85]. Les phases non calcinées peuvent être également utilisées comme catalyseurs dans : l'époxydation du styrène par la phase Mg-Al [86], l'hydroxylation du phénol par Co-Ni-Al [87] ... etc. Les HDLs sont précurseurs de catalyseurs employés dans différentes réactions de polymérisation tel que: la polymérisation de l'éthylène et l'oxyde de propylène [88, 89]. Les supports de catalyseurs de Ziegler Natta pour la polymérisation d'oléfinés sont à base des composés de type hydrotalcite [90, 91]. Ils résultent de la calcination des hydroxydes doubles lamellaires de composition  $M-Al-CO_3$  ( $M= Mg, Ni, Cr, Co, Mn$ ) puis de leur chloruration [92].

### **I.6.2 Applications médicales**

La médecine a montré aussi son intérêt envers de ces composés en les utilisant comme agents antiacides et antipepsiniques grâce à leur caractère basique. Les HDLs sont utilisés pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et de la pepsine dans l'estomac [93]. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique [94, 95]. D'autre part, ils se révèlent également efficaces pour le traitement des maladies liées aux carences en fer par des HDLs à base de Mg, Al et Fe [93, 96]. En outre, les propriétés d'échange anioniques de ces matériaux contribuent aussi à l'intercalation de molécules biologiques actives chargées négativement pour une libération contrôlée [97]. Les vitamines et certains médicaments sont sensibles à la lumière et à l'oxygène atmosphérique peuvent être insérées dans l'espace interfoliaire afin de les protéger avant d'être introduit dans le corps. La phase  $MgAlCl$  a été intercalée par l'anti-inflammatoire Ibuprofen afin de maîtriser leur diffusion [98]. Ce type des matériaux peut être utilisé dans les crèmes solaires à cause de leur capacité de former une barrière aux rayons UV [99, 100].

### **I.6.3 Applications environnementales**

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouvelles techniques capables d'éliminer les espèces polluantes. Les HDLs sont des matériaux piègeurs des polluants environnementaux de nature organique ou minérale grâce à leurs propriétés d'échange anionique. Elles sont utilisées pour le piégeage des oxo anions, des phosphates et des anions oxométalates (sélénates, chromates...). Les phases HDLs s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (Methylcyclopropène «MCP», Dicamba), des colorants [101], des substances humiques [102]. Kopka et al. [103] a démontré aussi que l'organo-HDL à base de ZnCr-HDL, synthétisé par l'intercalation d'un surfactant anionique, élimine une large gamme des composés organiques comme: éthylène glycol, propane-1,2-diol et glycérol. Les hydrotalcites calcinés ont utilisés également dans l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux par la propriété «effet mémoire» et récemment par la photocatalyse hétérogène [104, 106].

### **I.6.4 Applications diverses**

Les matériaux de type hydrotalcite sont exploités dans des domaines variés, tel que:

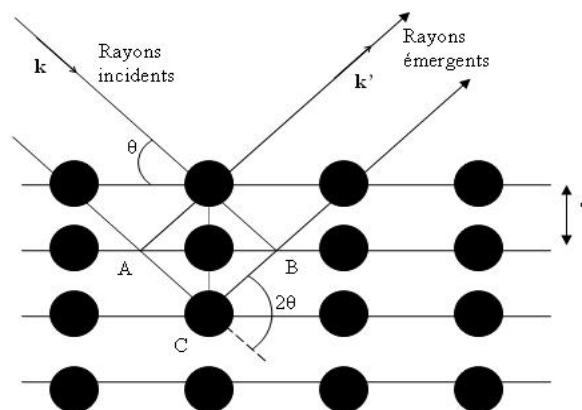
- Les HDLs sont utilisés comme additifs dans les nanocomposites afin d'augmenter leurs performances. Un brevet décrit l'amélioration de la résistance à la température des polymères et des élastomères en présence des matériaux de type HDL [27]. D'autres études montrent une augmentation de 43% de la résistance à la cassure pour des matériaux contenant seulement 5% en masse des composés HDLs [107, 108].
- Le domaine de l'électrochimie s'intéresse aussi à l'utilisation des phases HDLs en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques grâce à leur bonne conduction protonique [31,109]. 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, d'autre part, à la mobilité des anions intercalés [110]. Des capteurs à l'humidité et d'autres types d'électrode sont conçus à base des HDLs [111,112].
- Les matériaux HDLs sont également employés dans le piégeage des éléments radioactifs [113-115] et l'adsorption des gaz [116-117].

## I.7 Méthodes usuelles de caractérisations des HDLs

Les techniques de caractérisation des composés des hydroxydes doubles lamellaires sont diverses (physiques, chimique ou physico-chimique). Elles nous renseignent sur la nature et la structure des feuillettes, l'espace inter lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.

### I.7.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X [118,119]

La diffraction des rayons X (DRX) est une analyse non destructive permettant d'obtenir des informations sur l'agencement des atomes dans l'échantillon à analyser. 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 I.7). Ce phénomène porte le nom de diffraction et le graphe obtenu est appelé un diffractogramme.



**Figure I.7** Schéma représentant le phénomène de diffraction par les rayons X provoqué par un arrangement régulier d'atomes.

La condition de diffraction est exprimée par la loi de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où

$\lambda$ : représente la longueur d'onde du rayon X incident ;  $\theta$  : angle de diffraction ;  $n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;  $d$ : espace basal (espace atomique ou distance inter réticulaire), en angströms.

Deux techniques sont possibles dans l'analyse par la DRX qui sont: la technique orientée (orienter les cristaux selon une direction privilégiée) et non orientée (ou diffraction sur poudre). Dans ce travail, les matériaux sont analysés par la deuxième méthode qui consiste à déposer l'échantillon finement broyé et l'aplatir dans une plaque métallique.

### **I.7.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique simple, plus rapide pour obtenir des informations sur la structure moléculaire et l'étude physico-chimique des argiles [118, 120] à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules. Elle est complémentaire aux résultats des analyses chimiques, thermiques et des rayons X. Leur principe est basé sur l'exposition de l'échantillon, dispersé au KBr, au rayonnement infrarouge où leurs composés cristallins (exemple: OH, Si-Al-F dans un tétraèdre, liaison métal-O-métal dans un tétraèdre,...etc) peuvent absorber ce rayonnement selon leurs fréquences de vibrations. On obtient alors un spectre sous forme des bandes d'absorption, représente le pourcentage des radiations infrarouge qui ont traversé l'échantillon en fonction de la longueur d'ondes ou du nombre d'ondes ( $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

### **I.7.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB), au travers de l'analyse des signaux émis au cours des interactions électrons-matière, permet de donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image visualise la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface [121].

### **I.7.4 Analyse texturale (méthode BET)**

L'analyse texturale par la méthode Brunauer, Emmet et Teller «BET» est une technique importante à travers de laquelle on s'intéresse aux propriétés de surface des matériaux à savoir:

- La surface spécifique, qui est la somme de surfaces externe et interne, accessible à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Le volume poreux, spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intra granulaires. ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

La théorie de cette méthode repose sur les notions fondamentales suivantes :

- L'adsorption d'un gaz inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) est localisée dans des sites bien définis et tous ces sites possédant la même énergie (surface homogène).
- L'adsorption résulte d'un équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches où les molécules du gaz de la monocouche servent de sites d'adsorption pour les couches suivantes reliées entre eux par les forces de Van der Waals.

La surface spécifique des matériaux selon la méthode de BET est calculée par l'équation linéaire suivante:

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

Où :

P : pression d'équilibre du gaz adsorbé.

P<sub>0</sub> : pression de saturation à la température de l'adsorption.

V : volume de gaz adsorbé à la pression P à la température à laquelle la tension de vapeur du gaz liquéfié est P<sub>0</sub> (cm<sup>3</sup>/g).

V<sub>m</sub> : volume de gaz adsorbé nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire par unité de masse de solide (cm<sup>3</sup>/g).

C : une constante liée à la chaleur d'adsorption et à la chaleur de condensation.

Cette formule est appliquée que dans des intervalles réduits de la pression relative (0,05 ≤ P/P<sub>0</sub> ≤ 0,35). En effet, à des faibles pressions la monocouche n'est pas complètement formée, tandis que pour les pressions élevées, les molécules adsorbées peuvent interagir entre eux et le phénomène de condensation se produit.

Le tracé de l'équation précédente conduit à calculer les paramètres C et V<sub>m</sub> à partir de l'ordonnée à l'origine et le coefficient angulaire de la droite. La valeur de V<sub>m</sub> permet d'accéder à la surface spécifique du matériau par la relation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m a N}{M}$$

Avec:

$a$  : surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée qui est de  $15,8 \text{ \AA}^2$  [122] (valeur proposée par JOY en 1953).

$N$  : nombre d'Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23}$  molécule/mole.

$M$  : volume molaire de l'azote vapeur (22,4 l/mole).

Donc la surface spécifique du matériau exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  est :

$$S_{BET} = 4,25 V_m; \quad \text{où } V_m \text{ en cm}^3/\text{g}.$$

### **I.7.5 Analyse thermique ATD et ATG**

Cette technique d'analyse thermique [118,120] permet de suivre les différentes modifications (déshydratation, désorganisation et réorganisation structurales) qui peuvent subir un échantillon suite à une élévation progressive de la température sous une atmosphère contrôlée. En effet les matériaux argileux perdent ses différents types d'eau (eau adsorbée, eau cristalline c'est-à-dire des ions  $\text{OH}^-$  de la structure, eau adsorbée dans l'espace interfoliaire) et même les espèces intercalaires (de nature organique) lors du chauffage.

L'analyse thermique combine deux méthodes: l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

#### ***I.7.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)***

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer les variations de la masse d'un échantillon au cours de son chauffage. La courbe de la masse absolue ou relative en fonction de la température est appelée thermogramme et elle permet de localiser les intervalles de température de déshydratation de l'argile, déhydroxylation ainsi que la décomposition des espèces intercalées.

#### ***I.7.5.2 Analyse thermique différentielle (ATD)***

Cette analyse permet de suivre les transformations physico-chimiques d'un minéral en fonction de la température et du temps. Ces variations sont enregistrées sous forme d'une courbe contient de pics endothermique qui sont attribués aux pertes d'eau (départ ou

désorption d'eau) et / ou exothermique qui sont attribués à la décomposition et l'élimination des ingrédients organiques.

La manipulation consiste à chauffer simultanément deux minéraux introduits dans deux creusets en alumine qui sont placés dans une enceinte chauffante dont la température s'élève progressivement en fonction du temps.

Le premier creuset contient l'échantillon à analyser (30 mg) et le deuxième une substance inerte. Les analyses ont été effectuées sous un flux continu d'air avec une montée de température.

## Références

- [1] E. Manasse, Rocce eritree e di aden della collezione issel, Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb. 24 (1915) 92.
- [2] J. H. Thomassin, J. C. Touray, Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, Bull. Minéral 105 (1982) 312-319.
- [3] A. De Roy, Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In "Synthesis of microporous materials", (M. L. Ocelli, H. E. Robson., Eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, 1992) 108-169.
- [4] W. Feitknecht, The formation of double hydroxide between bivalent and trivalent metals, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 555-569.
- [5] R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, Acta Cryst. 24 (1968) 972-977.
- [6] H. F. W. Taylor, Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite, Miner Mag. 37 (1969) 338-342.
- [7] F. Canavi, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catal. Today 11 (1991) 173-301.
- [8] E. Géraud, élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires Macroporeuses, Thèse de Doctorat (2006), Université Blaise Pascal, France.
- [9] H. F. W. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals, Mineral. Mag. 39 (1973) 377-389.
- [10] M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, Mixed magnesium-aluminum hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialyzed systems, Clay Minerals 7 (1967) 177-92.
- [11] G. Brown, M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, Mixed magnesium-aluminum hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds, Clay Minerals 7 (1967) 193-201.
- [12] R. Allmann, Double layer structures with brucitelike ions  $[MII_{1-x}MIII_x(OH)_2]^+_x$ , Chimia 24 (1970) 99-108.
- [13] R. Allmann, Nachtrag zu den strukturen des pyroaurits und sjögrenits, N. Jb. Miner. Mh. 12 (1969) 552-558.
- [14] W. T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), Solid State Ionics 22 (1986) 135-141.

- [15] R. Allmann, H. H. Lohse, Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines Umwandlungsproduktes des Koenenits (= Chlor-Manasseits), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 6 (1966) 161-181.
- [16] L. Ingram, H. F. W. Taylor, The crystal structures of sjögrenite and pyroaurite, Mineral. Mag. 36 (1969) 465- 479.
- [17] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces, Geochimica et Cosmochimica acta, 68 (2004) 3351-3365.
- [18] Y. Cudennec, A. Riou, Y. GeH rault, A. Lecerf, Synthesis and crystal structures of Cd (OH) Cl and Cu (OH) Cl and relationship to brucite type, J. Solid State Chem. 151 (2000) 308-312.
- [19] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, Appl. Clay Sci. 14 (1999) 161–198.
- [20] W. Wang, Z. Xu, Z. Guo, C. Jiang, W. Chu, Layered double hydroxide and related catalysts for hydrogen production and a biorefinery, Chinese J. Catalysis 36 (2015) 139-147.
- [21] Z-M. Ni, S-J. Xia, L-G. Wang, F-F. Xing, G-X. Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies, J. Coll. Interface Sci. 316 (2007) 284–291.
- [22] S-J. Xia, Z-M. Ni , Q. Xu, B-X. Hu, J. Hu, Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs, J. Solid State Chem. 181 (2008) 2610– 2619.
- [23] A. Schutz, P. Biloen, Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. Polymerization of silicate anions, J. Solid State Chem. 68 (1987) 360-368.
- [24] C. J. Serna, J. L. Bendon, J. E. Iglesias, Crystal-chemical study of layered  $A_2Li(OH)_6]^+X^- \cdot nH_2O$ , Clays and Clays Minerals 30 (1982) 180-184.
- [25] K. R. Poepelmeier, C. K. Chiang, D. O. Kipp, Synthesis of high-surface-area  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, Inorg. Chem. 27 (1988) 4523-4524
- [26] R. M. Taylor, The Rapid Formation of Crystalline Double Hydroxy Salts and Other Compounds by Controlled Hydrolysis, Clay Miner. 19 (1984) 591-603.
- [27] R. Segni, Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite  $[Ca_2M(OH)_6]^+ [X^{n-}]_{1/n} \cdot xH_2O$ - avec M = Al, Fe et Sc et X =SO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et SiO<sub>3</sub>, Thèse de Doctorat (2005), Université de Blaise Pascal, Aubière, France.
- [28] A. Illaïk, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat (2008), Université Blaise Pascal, France.

- [29] A. Van Der Pol, B. L. Mojet, , E. Van De Ven, , E. De Boer, Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. An NMR study, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4050-4054.
- [30] J. Dupuis, J. P. Battut, Z. Fawal, H. Hajji Mohamed, A. De Roy, J. P. Besse, Nuclear magnetic resonance analysis of protons in the hydrotalcite type compound  $Zn_{23}Al_{13}(OH)_2Cl_{13}.nH_2O$ , *Solid State Ionics*, 42 (1990) 251-255.
- [31] A. De Roy, J. P. Besse, P. Bondot, Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides  $Zn_2Cr(OH)_6X..nH_2O$  (X = anion) by XANES, EXAFS and X-ray diffraction, *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091-1098.
- [32] R. Mostarih, Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrometrique, Thèse de Doctorat (2006), Université Blaise Pascal, France.
- [33] V. Hofmeister, H. Von Platen, Crystal chemistry and atomic order in brucite related double-layer structures, *Cryst. Rev.* 13 (1991) 3-29.
- [34] L. Raki, Intercalation d'anions organiques dans des composés lamellaires de type hydrotalcite, Thèse de Doctorat (1995), Institut de chimie d'Ottawa Carleton, Canada.
- [35] S. Miyata and T. Kumura, Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Chem. Letters* (1973) 843.
- [36] J. M. Fernandez, C. Barriga, M. A. Ulbarri, F. M. Labajos, V. Rives, New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium, *Chem. Mater.* 9 (1997) 312-318.
- [37] A. V. Besserguenev, A. M. Fogg, R. J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds  $[LiAl_2(OH)_6]X$  {X = Cl, Br,  $NO_3$ } and  $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot H_2O$  Using Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction, *Chem. Mater.* 9 (1997) 241-247.
- [38] L. Dessault, Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone, Thèse de Doctorat (2005), Université de Pau et des Pays de l'Adour, France
- [39] T. Kijima, Y. Matsui, A new type of host compound consisting of  $\alpha$ -zirconium phosphate and an aminated cyclodextrin, *Nature* 322 (1986) 533-534.
- [40] L. Mohanambe, S. Vasudevan, Inclusion of Ferrocene in a Cyclodextrin-Functionalized Layered Metal Hydroxide: A New Organometallic-Organic-LDH Nanohybrid, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2128-2130.

- [41] L. Desigaux, M. Ben Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Leone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, B. Pitard, Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids, *Nano Lett.* 6 (2006) 199–204.
- [42] J-H. Choy, S-Y. Kwak, J-S. Park, Y-J. Jeong, J. Portier, Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1399– 1400.
- [43] S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals* 31 (1983) 305-311.
- [44] H. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieyeger,  $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2H_2O$ , New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling, *Angew. chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 265-266.
- [45] E. H. Nickel, R. M. Clarke, Carrboydite, a hydrated sulfate of nickel and aluminum; a new mineral from Western Australia, *American Mineralogist* 61 (1976) 366-372.
- [46] D. L. Bish, Anion exchange in takovite: Applications to other hydroxide minerals, *Bull. Mineral* 103 (1980) 170-175.
- [47] C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydrotalcite doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de Doctorat (2001), Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Université Bordeaux I, France.
- [48] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, Layered Double Hydroxides: present and Future, Nova science Publishers, New York, (2001)
- [49] P. Courty, D. Durand, E. Freund and A. Sugier, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 241-254.
- [50] S. Vial, V. Prevot, C. Forano, Novel route for layered double hydroxides preparation by enzymatic decomposition of urea, *J. Physics and Chem. of Solids* 67 (2006) 1048–1053.
- [51] I. Ben Assaker, Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires - application aux biocapteurs, Thèse de Doctorat (2009), Université d'Evry Val d'Essonne, France.
- [52] B. I. Intorre, A. E. Martell, Zirconium Complexes in Aqueous Solution. I. Reaction with Multidentate Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 358-364.
- [53] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, Basic Properties of  $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883-892.
- [54] I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann, Syntheses of Disordered and Al-rich Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 507-510.

- [55] El Malki. K, A De Roy, J.P Besse, New CuCr layered double hydroxide compound: discussion of pillaring with intercalated tetrahedral anions, *Eur.J. Solid State Inorg. Chem.* 26 (1989) 339-351.
- [56] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, Hydrolysis in Polyol: : New Route for Hybrid-Layered Double Hydroxides Preparation, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 6695-6701.
- [57] A. Mendiboure, R. Schollhom, Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxides  $[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_x$  (M=Fe, Co), *Revue de Chimie. Minérale* 23 (1986) 819-827.
- [58] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, Preparation and study of decavanadate- pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 1. Sample containing nickel-aluminium prepared by anionic exchange and reconstruction, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5114-5121.
- [59] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, Preparation and study of decavanadate- pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 2. Sample containing magnesium-chromium and nickel-chromium, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5122-5128.
- [60] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2- methoxy benzoic acid)in aqueous solution by calcined layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217-226.
- [61] M. Kaneyoshi, W. Jones, Formation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 805-811.
- [62] M. R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, Uptake of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with EDTA, *Appl. Clay Sci.* 32 (2006) 245-251.
- [63] S. P. Newman, W. Jones, Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions, *J. solid State Chem.* 148 (1999) 26-40.
- [64] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. Evnas, X. Duan, Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 207-214.
- [65] G. R. Williams, D. O'Hare, New phosphonate intercalates of  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ : A synthetic and kinetic study, *Solid State Sci.* 8 (2006) 971-980.
- [66] M. Wei, J. Wang, R. Rao, D. G. Evans, X. Duan, Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2534-2541.

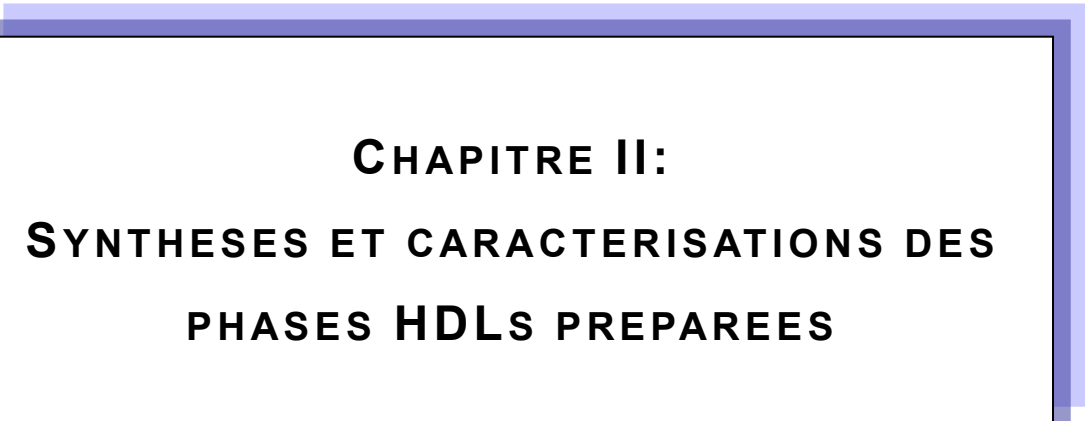
- [67] J. H. Choy, E. Y. Jung, Y. H. Son, M. Park, The orientation of anionic  $\beta$ -cyclodextrin in the interlayer space of Zn/Al layered double hydroxide, *J. Phys. Chem. of Solids* 65 (2004) 509–512.
- [68] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn–Al layered double hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 789-794.
- [69] M. Badreddine, A. Legrouri, A. Barroug, A. de Roy, J. P. Besse, Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide, *Materials Letters* 38 (1999) 391-395.
- [70] R. Rojas, M. R. Perez, E. M. Erro, P. I. Ortiz, M. A. Ulibarri, C. E. Giacomelli, EDTA modified LDHs as  $\text{Cu}^{2+}$  scavengers: Removal kinetics and sorbent stability, *J. Colloid and Interface Sci.* 331 (2009) 425–431.
- [71] K. Chibwe, W. Jones, Synthesis of polyoxometalate pillared layered double hydroxides via calcined precursors, *Chem. Mater.* 1 (1989) 489-490.
- [72] S. Carlino, The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73-84.
- [73] S. Carlino, M. J. Hudson, S. W. Husain, J. A. Knowles, The reaction of molten phenylphosphonic acid with a layered double hydroxides and its calcined oxide, *Solid State Ionics* 84 (1996) 117-123.
- [74] E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia, New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2393–2394.
- [75] K. Chibwe, W. Jones, Synthesis of polyoxometalate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors, *Chem. Mater.* 1 (1989) 489–490.
- [76] H. C. B. Hansen, R. M. Taylor, The Use of Glycerol Intercalates in the Exchange of  $\text{CO}_3^{2-}$  with  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  OR  $\text{Cl}^-$  in Pyroaurite-Type Compounds, *Clay Minerals* 26 (1991) 311-327.
- [77] N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid–alcohol mixed solutions, *Applied Clay Sci.* 54 (2011) 132-137.
- [78] L. L. Ren, J. He, S. C. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, R. Y. Ma, Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 18 (2002) 3-11.

- [79] M. Jose dos Reis, F. Silverio, J. Tronto, J. B. Valim, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 487–492.
- [80] J. Carpentier, J. F. Lemonier, S. Siffert, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene, *Appl. Catal. A. Gen.* 234 (2002) 91-101.
- [81] J. H. Choy, J. S. Jung, J. M. Oh, M. Park, J. Jeong, Y. K. Kang, O. J. Han, Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives, *Biomaterials* 25 (2004) 3059 - 3064.
- [82] V. Rives, M. A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coordin. Chem. Rev.* 181 (1999) 61-120.
- [83] J. Inacio, C. Taviot-Gueho, C. Forano, J. P. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl- layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 255-264.
- [84] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figuras, R. Tessier, J. Kervennal, Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401-415.
- [85] M. Naciri Bennani, D.Tichit, D.Tichit, F. Figuras, S. Abouarnadasse, synthèse et caractérisation d'hydrotalcite Mg-Al. Application à l'aldolisation de l'acétone, *Journal de Chimie Physique*, 96 (1999) 498-509.
- [86] I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts, *Appl. Catal. A: General* 272 (2004) 175–185.
- [87] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan, Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites, *J. Catal.* 220 (2003) 161–171.
- [88] R. Spinicci, A. Ulibarri, Characterization of the catalytic activity of a thermally activated hydrotalcite-like compound in propylene oligomerization, *Materials Chem. Phys.* 26 (1990) 1-12.
- [89] D. E. Laycock, R. J. Collacott, D. Alan Skelton, M. F. Tchir, Stereospecific polymerization of propylene oxide on thermally activated synthetic hydrotalcite, *J. Catal.* 130 (1991) 354-358.
- [90] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, The polymerization of β-Propiolactone by calcined synthetic hydrotalcite, *Bull Chem Soc. Jpn* 52 (1979) 2449–2450.

- [91] Steven P. Newman and William Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guest, *New J. Chem.* 22 (1998) 105-115.
- [92] H. Muller-Tamm, H. Frielingsdorf, G. Schweier, L. Reuter, Verfahren zum Herstellen von oktin-Poly-merisaten, German Pat.2,163,851 to BASF AG (1971).
- [93] A. Faour, Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat (2012), Université Blaise Pascal, France.
- [94] S. Miyata, Industrial use of hydrotalcite-like compounds, *Kagaku Gilutsushi Mol* 15 (1977) 32–37.
- [95] A. C. Playle, S. R. Gunning, A. F. Llewellyn, In vitro antacid and antipeps in activity of hydrotalcite, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* 49 (1974) 298–302.
- [96] W.T. Reichle, Anionic clay minerals, *CHEMTECH* 16 (1986) 58–63.
- [97] D. Rautaray, K. Sinha, S. S. Shankar, S. D. Adyanthaya, M. Sastry, Aqueous foams as templates for the synthesis of calcite crystal assemblies of spherical morphology, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1356–1361.
- [98] G. Ambrogio, V. and Fardella, G. Grandolini, L. Perioli, Intercalation compounds of hydrotalcitelike anionic clays with anti-inflammatory agents – I. Intercalation and in vitro release of Ibuprofen, *Int. J. Pharm.* 220 (2001) 23–32.
- [99] A. M. El-Toni, S. Yin, T. Sato, Direct coating for layered double hydroxide/4,4'-diaminostilbene- 2,2'-disulfonic acid nanocomposite with silica by seeded polymerization technique, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3197–3201.
- [100] Q. Z. Jiao, Y. Zhao, H. Xie, D. G. Evans, X. Duan, Intercalation and selective IR adsorption of hydrotalcite, *Chin. J. Appl. Chem.* 19 (2002) 1011-1013.
- [101] K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.* 37 (2003) 3023-3033.
- [102] C. Forano, F. Wypych, K. G. Satyanarayana, (Eds.) Elsevier : in *Clays Surfaces: Fundamentals and applications*, New York, 1 (2004) 425G.
- [103] H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, Anionic surfactants between double metal hydroxide layers, *J. Colloid Interface Sci.* 123 (1988) 427-436.
- [104] M-X. Zhu, Y-P. Li, M. Xie, H-Z. Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study, *J. Hazard. Mater. B120* (2005) 163–171.

- [105] R. Extremera, I. Pavlovic, M. R. Pérez, C. Barriga, Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 392–400
- [106] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernandez, J. A. I. Diaz Gongora, R. Gomez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials, *Catalysis Today* 150 (2010) 353–357.
- [107] H. B. Hsueh, C. Y. Chen, Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites, *Polymer* 44 (4) (2003) 1151-1161.
- [108] H. B. Hsueh, C. Y. Chen, Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites, *Polymer* 44 (18) (2003) 5275-5283.
- [109] P. Beaudot, M. E. de Roy, J.P. Besse, Intercalation of Platinum Complex in LDH Compounds, *J. Sol. Stat. Chem.* 161 (2001) 332-340.
- [110] A. De Roy, J. P. Besse, Conductivité ionique des composés de type hydrotalcite, *solid state ionics* 35 (1989) 35-43.
- [111] K. Itaya, H.C. Chang, I. Uchida, Anion-exchange hydrotalcite-like-clay-modified electrodes, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 624-626
- [112] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition, *Sens. Actuat. B.* 133 (2008) 442–448.
- [113] M. J. Kang, K. S. Chun, S. W. Rhee, Y. Do, Comparison of sorption of  $\Gamma$  and  $\text{TcO}_4^-$  on Mg/Al layered double hydroxides, *Radiochemica Acta.* 85 (1999) 57-63.
- [114] Y. You, G. F. Vance, Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 13-25.
- [115] T. Toraiishi, S. Nagasaki, S. Tanaka, Adsorption behaviour of  $\text{IO}_3^-$  by  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 17-23.
- [116] S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  on hydrotalcite-like system:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , *Clays and Clay Minerals* 26 (1978) 441-447.
- [117] H. Roussel, Ordre cationique dans les hydroxydes doubles lamellaires et étude de la formation de la phase  $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ , Thèse de Doctorat(1999), Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand), France.
- [118] M. Bouraada, SYNTHESE, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse Doctorat (2008), Université de Mostaganem, Algérie.

- [119] F. Boukraa Djellal Saiah, Traitement des eaux de rejets par adsorption de colorants organiques sur des argiles anioniques type HDLs et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés, Thèse de Doctorat (2010), Université d'Oran, Algérie.
- [120] A. Bentouami, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées, Thèse de Doctorat (2004), Université d'Oran, Algérie.
- [121] B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse, Thèse de doctorat en génie des procédés (2015), Université de Mostaganem, Algérie.
- [122] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico-chimiques, Editions INRA et Mason, Paris, (1982).



**CHAPITRE II:**  
**SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES**  
**PHASES HDLS PREPAREES**

## CHAPITRE II

### SYNTHESES ET CARACTÉRISATIONS DES PHASES HDL PRÉPARÉES

#### II.1 Introduction

Les phases hydroxydes doubles lamellaires sont particulièrement connues pour leurs propriétés d'échange anionique et leur capacité à pouvoir intercaler une grande variété d'anions. Il était donc intéressant d'étudier l'aptitude de ces phases à éliminer des polluants anioniques tels que les colorants.

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse des HDLs par une méthode simple (co-précipitation directe) ainsi nous allons discuter les résultats de caractérisations des phases préparées avant et après calcination ainsi qu'après intercalation des colorants acides.

#### II.2 Synthèse des matériaux

##### II.2.1 Produits utilisés

Les matériaux HDLs ont été synthétisés au laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) à l'université de Mostaganem. Ils sont à base des ions ferriques, aluminiums et les ions de zinc. Les différents composés utilisés dans la préparation des HDLs sont :

Le chlorure d'aluminium hexahydraté (99%) et l'urée (98%) ont été fournis par Sigma-Aldrich, Allemagne. Le chlorure du zinc (98%, Paureac, Spain), le chlorure ferrique (99%, Chemo pharma), l'hydroxyde de sodium NaOH (98 %, edel-deHaen) et le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Redel-deHaen).

##### II.2.2 Synthèse des hydrotalcites (Zn/Al=3 et 4)

Les hydroxydes doubles lamellaires à base du zinc et d'aluminium pour deux rapports molaires différents (Zn/Al= 3 et 4) ont été préparées par co-précipitation directe à pH constante qui consiste à provoquer la précipitation simultanées des cations métalliques divalents et trivalents [1]. Les différentes étapes de synthèses sont résumées dans la figure II.1.

Les sels des ions  $Zn^{2+}$  et  $Al^{3+}$  sont mélangés avec des masses appropriés afin d'avoir les rapports molaires désirés et ils sont dissous dans 200 ml d'eau distillée (solution A). Une solution basique (solution B) de 150 ml a été préparée par dissolution de 31,8 g de carbonates de sodium et de 20 g d'hydroxyde de sodium. La solution A est additionnée goutte à goutte et sous forte agitation vigoureuse à la température ambiante dans un réacteur contenant la solution B. Le gel dense formé à une couleur blanche et le pH de cette suspension est maintenu à 7,5 par l'addition d'une solution de NaOH à 0,1 M durant 3 heures. La solution du gel est ensuite maintenue sous une agitation douce à 70 °C durant 3 jours sous reflux. Après la phase du mûrissement (cristallisation), la suspension est refroidie, puis filtrée et les précipités blancs formés sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les chlorures jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate d'argent  $AgNO_3$ . Enfin, les matériaux sont séchés à l'étuve à une température d'environ 105°C pendant 24 heures, broyés et tamisés à 0,250 mm de diamètre et notés ZA3-HT et ZA4-HT.

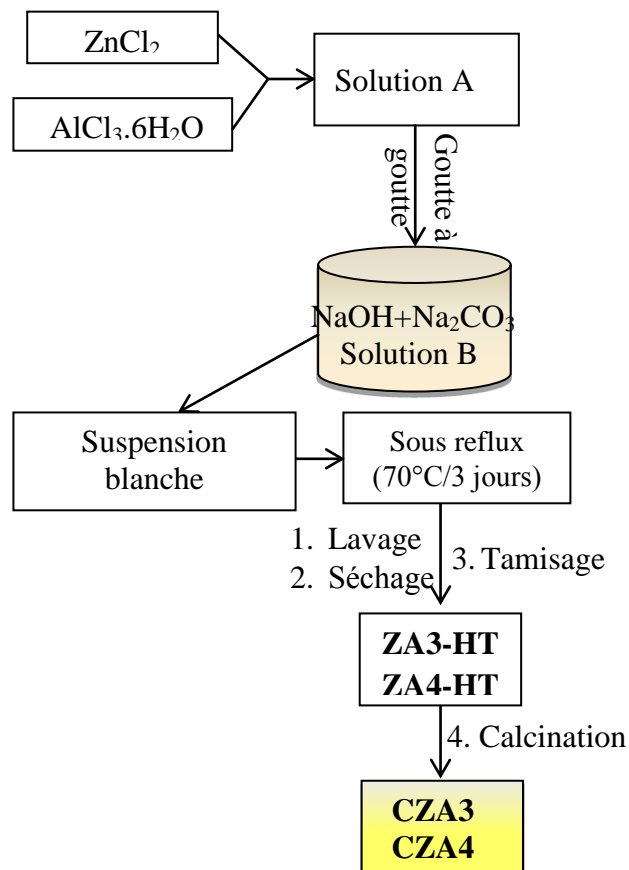


Figure II.1 Organigramme de synthèse des matériaux hydrotalcites et de ses produits calcinés.

### **II.2.3 Préparation d'une hydrotalcite (Zn/(Al+Fe)=3)**

Le deuxième matériau a été synthétisé à partir des cations de zinc, aluminium et de fer par la méthode de co-précipitation en utilisant l'urée comme agent de précipitation [2].

L'hydrotalcite Zn/(Al+Fe) avec un rapport molaire de 3/(0,85+0,15) est synthétisé à partir d'une solution de 200 ml contenant 0,06 mole de ZnCl<sub>2</sub>, 0,017 mole de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et 0,003 mole de FeCl<sub>3</sub>. Cette dernière est ajoutée goutte à goutte à une solution alcaline obtenue par dissolution de 20 g d'urée dans 100 ml d'eau distillée sous une agitation vigoureuse. Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 h à température ambiante dont le pH est maintenu à 10,5 par l'addition d'une solution de soude caustique à 2 M, ensuite il est chauffé à 90°C pendant 36 heures sous reflux. Le matériau obtenu est séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les chlorures jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate d'argent et pour réduire la valeur du pH à 7. Le solide de couleur marron claire est séché à l'étuve pendant une nuit (24h) à la température d'environ 105°C, puis broyé et tamisé à 0,250 mm de diamètre et noté ZAF3-HT.

### **II.2.4 Calcination des hydrotalcites préparées**

Les hydrotalcites préparés précédemment (ZA3-HT, ZA4-HT et ZAF3-HT) ont été calcinées dans un four de programmation de température de 30°C/heure, de la température ambiante jusqu'à 500°C, puis avec un palier de température de 500°C pendant 4 heures. Une fois le traitement thermique est terminé, les matériaux sont mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice. Durant la calcination, les anions interfoliaires (H<sub>2</sub>O et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sont disparus en vapeur d'eau et sous forme du dioxyde de carbone. Les matériaux obtenus sont notés CZA3, CZA4 et CZAF3.

### **II.2.5 Réhydratation des HDLs calcinées par sorption des colorants acides**

Les matériaux synthétisés (ZA3-HT, ZA4-HT, ZAF3-HT, CZA3-HT, CZA4-HT et CZAF3-HT) ont été utilisés pour éliminer deux colorants acides qui sont carmine indigo (CI) et le vert Bezanyl-F2B (F2B). L'élimination de ces colorants par la phase HDL est due un échange entre les molécules anioniques de CI ou F2B avec les anions présentent dans l'espace interfeuille, par contre la dispersion du matériau calciné dans une solution contenant les espèces à éliminer (CI et F2B) engendre leurs intercalations dans l'espace interlamellaire par la propriété « effet mémoire ».

### II.3 Techniques de caractérisation

Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales afin de révéler les modifications structurales telles que l'espace interfoliaire ainsi que les propriétés physico-chimiques.

- 1- Les mesures de DRX ont été réalisées au laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) de l'université de Montpellier II (France). Les diffractogrammes des rayons X (DRX) ont été collectés par Phillips X'Pert MPD opérant à un voltage de 45 kV et un courant de 40 mA en utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre (1,5418 Å). Les données de nos composés ont été enregistrées avec un angle de diffraction  $2\theta$  variant de 2 degré à 70 degré avec un temps d'acquisition de 30 minutes.
- 2- Les analyses de nos échantillons par infrarouge ont été effectuées au laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) de l'université de Montpellier II (France) à l'aide de l'appareil NICOLET AVATAR 330 FT-IR. Les pastilles à analyser ont été préparés par un mélange de 99,5% (en masse) de KBr séché au préalable à l'étuve pendant une nuit et 0,5% de l'échantillon en question. Le mélange est comprimé par une pression de 5 Torr/cm<sup>2</sup> pendant 10 min. La pastille obtenue, est fixée dans un porte échantillon (en quartz ou en métal) que l'on introduit dans une cellule comprenant des fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, et les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>.
- 3- La morphologie des particules de nos matériaux a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope Hitachi S-2600N. Les échantillons ont été préparés en étalant une petite quantité du matériau à l'aide d'une spatule à la surface d'un support métallique.
- 4- Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux HDLs et calcinés ont été déterminés par la méthode (BET) à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2010. Cette analyse nous a permis de connaître la surface spécifique des matériaux ainsi que le volume des pores.
- 5- L'analyse thermogravimétrie (ATD/ATG) de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'une thermo-balance analytique NETZSCH STA 409 PC/PG. Le premier creuset contient l'échantillon à analyser (environ 30 mg) et le deuxième une substance inerte. L'ensemble est chauffé de 20°C à 900°C avec un pas de 10 K/min sous un flux continu d'air.

## II.4 Caractérisation des matériaux Zn/Al = 3 et 4

### II.4.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X

Les diffractogrammes de ZA3-HT et ZA4-HT, de leurs produits calcinés et après leurs rétention des colorants sont illustrés dans la figure II.2. L'allure des spectres DRX de ZA3-HT et ZA4-HT est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires caractérisé par la présence des raies de diffractions de base à (003) et (006) aux faibles angles  $2\theta$  et des pics à (101), (015), (018), (110) et (113) pour les angles  $2\theta$  élevés [3].

Les raies de diffraction (003) et (110) donnent accès de manière directe à la distance interfoliaire par la relation  $d = d_{003} = 2 \cdot d_{006} = c/3$  et au paramètre de maille **a** (distance métal-métal dans le feuillet) par l'expression  $a = 2d_{110}$ , respectivement.

La valeur de  $d_{003}$  ainsi que les paramètres cristallographiques **a** et **c** sont calculés et regroupés dans le tableau II.1. Les valeurs obtenues sont similaires à ceux trouvées dans la littérature [1,4-6].

Après la calcination de ZA3-HT et ZA4-HT, les carbonates et les molécules d'eau présentent dans l'espace interfeuillet ont été décomposés et la structure d'origine (double lamellaire) a été détruite. Les échantillons calcinés ont été transformés en un mélange d'oxyde métallique mixte composé essentiellement par l'oxyde de zinc ZnO et par la phase spinelle  $ZnAl_2O_4$  [7,8]. En addition, les pics observés dans le spectre XRD de CZA4 ont une intensité plus élevés par rapport à ceux de CZA3 suggèrent la formation d'une grande quantité des oxydes métalliques (ZnO et  $ZnAl_2O_4$ ) [9,10].

Les diffractogrammes des deux matériaux après la sorption du carmine indigo et vert Bezanyl-F2B montrent que la structure double lamellaire est reconstruite. L'intensité des raies de diffractions (003) et (006) a été diminuée indiquant certaines déformations dans la cristallinité après calcination et réhydratation [11,12]. La rétention des colorants est indiquée par l'apparition d'un nouveau pic à faible angle  $2\theta$ . Les valeurs de  $d_{003}$  sont regroupées dans le tableau II.1. L'intercalation des molécules des colorants engendrent une nette augmentation de la distance interlamellaire.

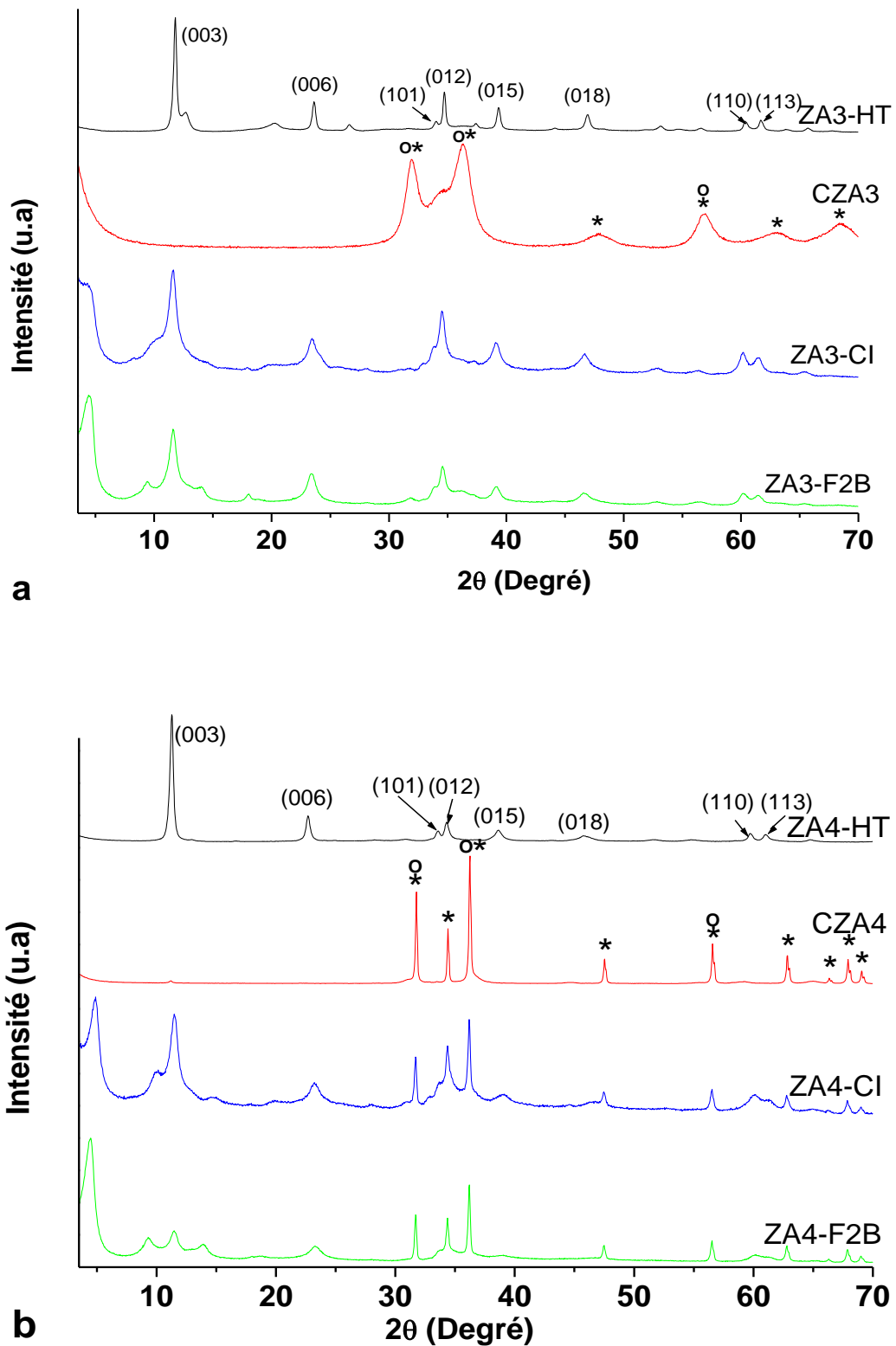


Figure II.2 Spectres DRX de (a) ZA3-HT, CZA3, ZA3-CI et ZA3-F2B ; et (b) ZA4-HT, CZA4, ZA4-CI et ZA4-F2B ; (\*) la phase ZnO et (o) la phase spinelle ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Table II.1** Les paramètres de maille des matériaux ZA3-HT et ZA4-HT avant et après la rétention des colorants.

Matériaux	a (Å)	d <sub>003</sub> (Å)	c (Å)	Distance interlamellaire <sup>b</sup> (Å)
ZA3-HT	3,06	7,50	22,5	2,70
ZA4-HT	3,10	7,84	23,5	3,04
ZA3-CI	/	20,51	/	15,71
ZA4-CI	/	18,08	/	13,25
ZA3-F2B	/	19,61	/	14,81
ZA4-F2B	/	19,70	/	14,90

b la différence entre d<sub>003</sub> et 4,8 Å (4,8 Å : est l'épaisseur de la couche brucitique).

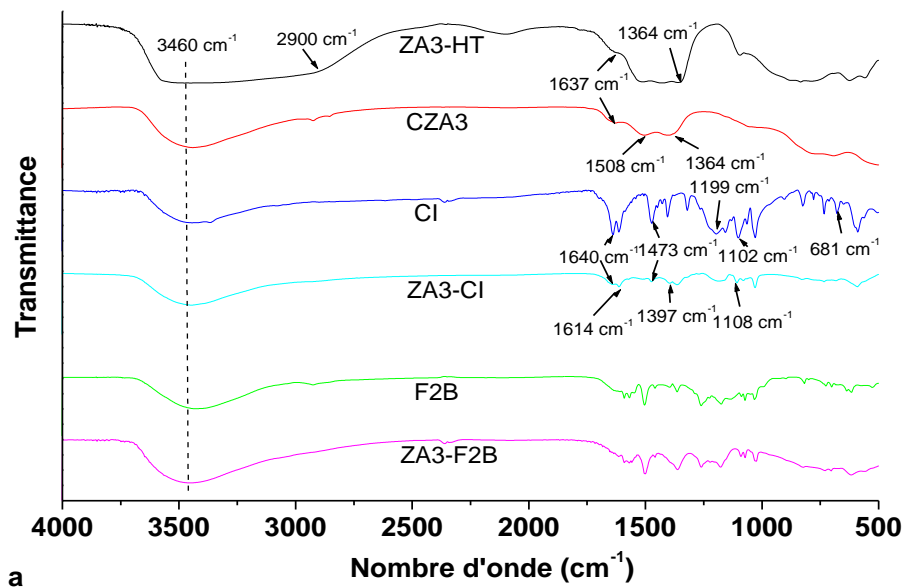
#### II.4.2 Analyse infrarouge FT-IR

L'analyse des spectres FT-IR des matériaux ZA3-HT et ZA4-HT (figure II.3) montre la présence d'une large bande d'absorption 3460 cm<sup>-1</sup> correspondante à la vibration de la liaison O-H des molécules d'eau physisorbées ou à des groupements hydroxyles liés avec les anions interlamellaires par des liaisons d'hydrogènes. Les bandes de faible intensité situées à 2900 et à 3200 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration de la liaison d'hydrogène entre les carbonates et les molécules d'eau dans l'espace interlamellaire [13]. Les bandes figurées à 1620 et 1637 cm<sup>-1</sup> sont associées à la déformation des molécules d'eau. Les bandes de vibration des carbonates sont observées à 1508 et à 1364 cm<sup>-1</sup> [14]. Les différentes bandes d'absorption à basse fréquence (500 à 700 cm<sup>-1</sup>) sont attribuées aux liaisons Métal-Oxygène-Métal constituant la couche de l'hydrotalcite [15].

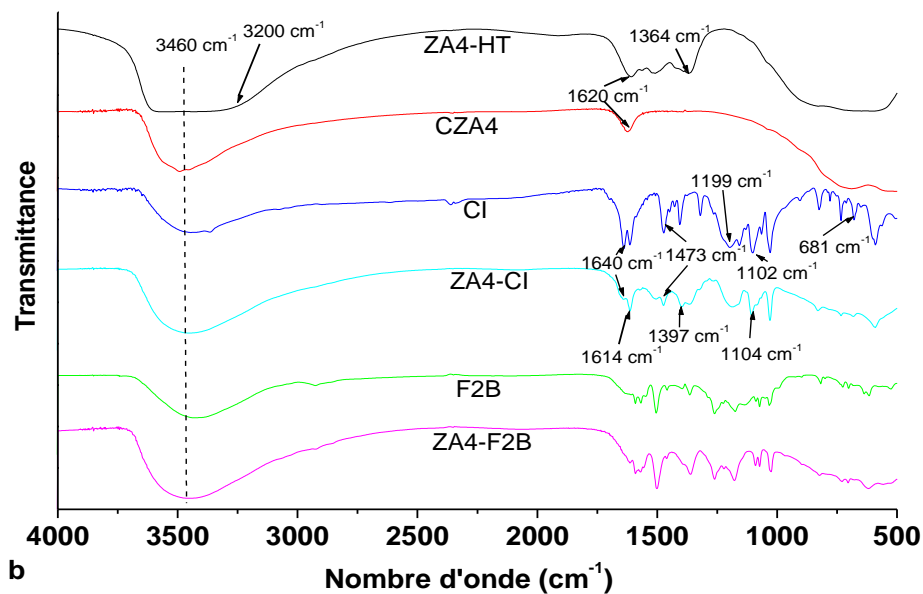
La sorption de carmine indigo et de vert Bezanyl par les deux matériaux calcinés a été suivie également par l'analyse IR. Le tableau II.2 présente les principales bandes d'absorption infrarouge caractérisant les groupements fonctionnels du colorant carmine indigo. Le deuxième colorant « F2B » est un colorant industriel qui a été fourni par l'entreprise SOITEX de Tlemcen dont sa structure est inconnue. Ce colorant est anionique où sa rétention par CZA3 et CZA4 a été confirmée par la présence de nombreuses bandes d'absorption commune entre le spectre IR du F2B et ceux des matériaux calcinés après utilisation (fixation du F2B).

**Table II.2** Les bandes infrarouges du colorant carmine indigo et les matériaux calcinés après la rétention de ce colorant (ZA3-CI et ZA4-CI).

Groupement (ou liaison)	Carmine indigo (cm <sup>-1</sup> )	ZA3-CI et ZA4-CI (cm <sup>-1</sup> )	MgAl-CI (cm <sup>-1</sup> ) [16]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1364	1364	1369
C-C	681	681	681
C=C (éthylénique)	1614	1614	1616
C=C (cycle)	1397-1473	1397-1473	1404-1476
C=O	1640	1640	1641
S-O	1199	1199	1162-1200
S=O	1102	1108 ZA3-CI 1104 ZA4-CI	1107



a



b

**Figure II.3** Spectres FT- IR pour les matériaux Zn/Al=3 et 4 en phase hydrocalcite, après la calcination et après la sorption de carmine indigo et de vert Bezanyl-F2B.

#### II.4.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la MEB nous permet d'obtenir des renseignements relatifs à la morphologie du matériau (la forme extérieure et de la taille approximative des particules). La figure II.4 représente les images de la MEB pour ZA4-HT et CZA4. Dans la phase

hydrotalcite (figure II.4.a), la structure du matériau est constituée par des particules sous forme de plaquette plane avec des diamètres de l'ordre de 300 nm. Le traitement thermique à 500 °C influe significativement sur la morphologie du matériau hydrotalcite où sa structure initiale est transformée en des particules arrondies de très faible taille et de forme différente. Ces particules sont liées à la formation des oxydes métalliques mixtes.

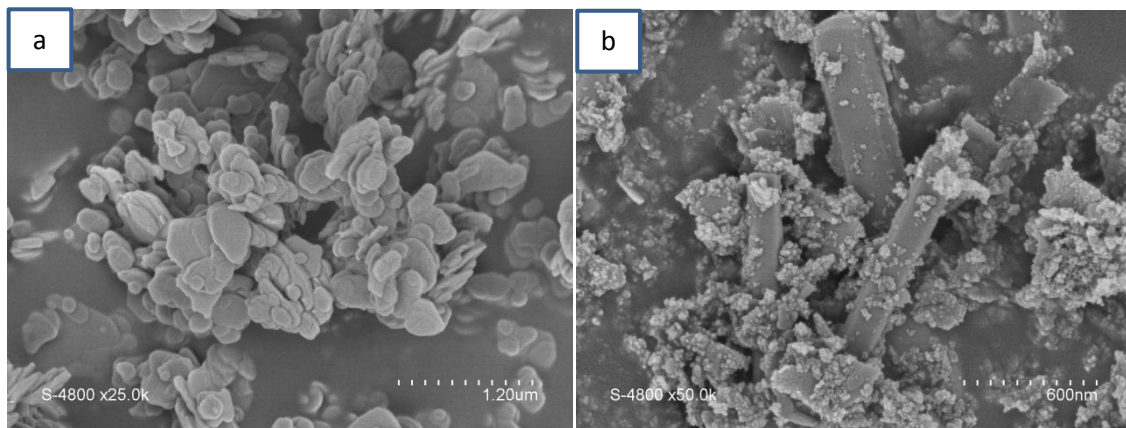
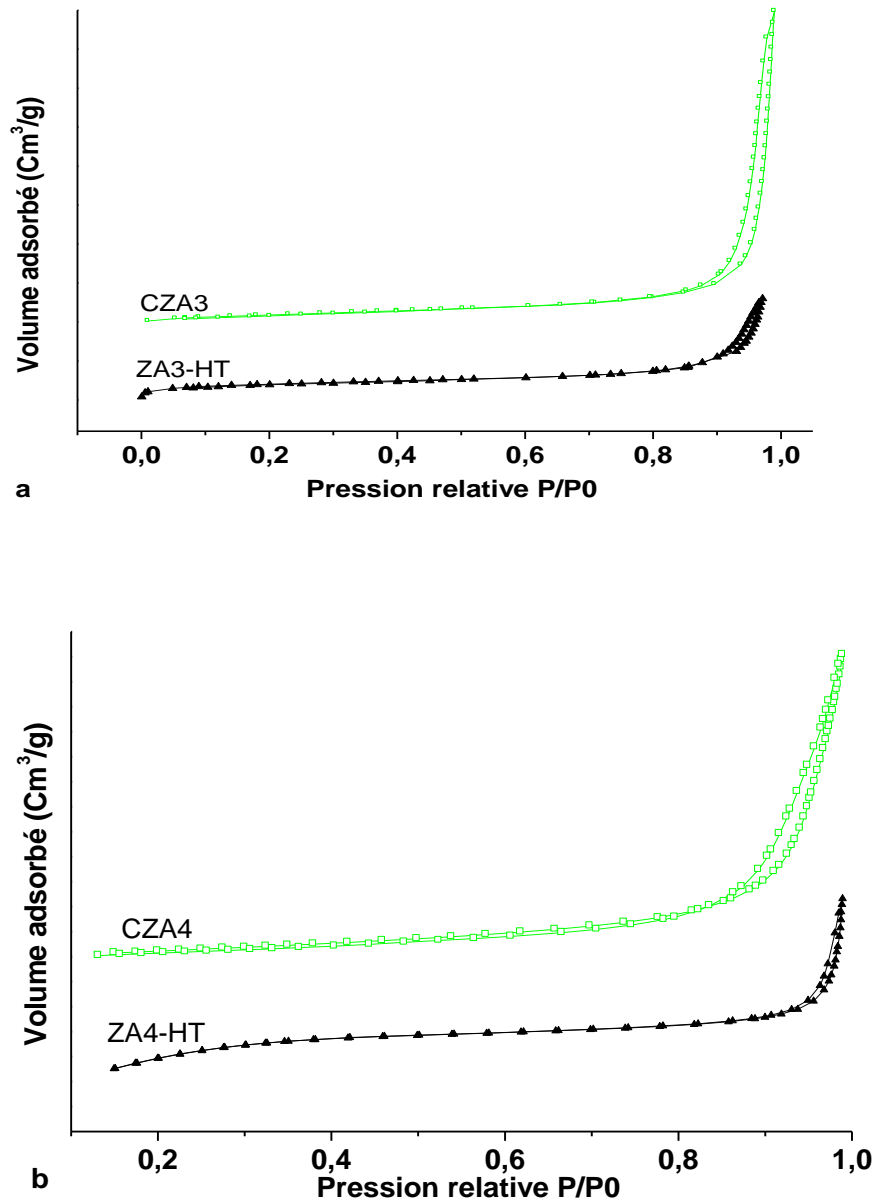


Figure II.4 Images MEB de : (a) ZA4-HT et (b) CZA4.

#### II.4.4 Analyse texturale (méthode BET)

Cette analyse, nous a permis de déterminer la surface spécifique de nos matériaux préparés par la méthode BET (**B**runauer, **E**mett et **T**eller). La phase de dégazage a été effectuée sous pression réduite ( $< 10^{-4}$  Torr) et à une température 250°C, pendant une durée de 15 heures, ensuite l'échantillon passe à l'étape d'adsorption-désorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition 77K (-195 °C).

L'allure des isothermes obtenues (figure II.5) peuvent être du type IV selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) avec hystérésis H3 indiquant la présence des mésopores dans nos matériaux. Ces résultats sont similaires par rapport à ceux trouvés par Carriazo *et al.* [9] pour les mêmes échantillons. Les surfaces spécifiques de la BET ainsi que le volume des pores pour ZA3-HT, ZA4-HT, CZA3 et CZA4 sont rassemblés dans le tableau II.3. L'analyse de ce tableau montre que les matériaux préparés dans ce travail présentent des surfaces spécifiques élevées en les comparant avec les valeurs rapportées par EM Seftel [1] et plus particulièrement pour le matériau CZA4.



**Figure II.5** Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> pour : (a) ZA3-HT et CZA3 et (b) ZA4-HT et CZA4.

**Table II.3** La surface spécifique et le volume des pores des matériaux synthétisés.

Matériau	ZA3-HT	ZA4-HT	CZA3	CZA4	Références
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	71,71	42,49	91,26	176,1	Dans ce travail
V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,210	0,166	0,635	0,196	
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	35	49	91,26	91	[1]
V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,14	0,14	-	0,16	

#### **II.4.5 Analyse thermogravimétrie**

L'analyse thermogravimétrie ATG/DSC des matériaux a été effectuée afin d'évaluer les différentes transformations de notre échantillon durant le traitement thermique.

D'une manière générale, l'évolution massique des phases HDLs en fonction de la température est caractérisée par deux étapes de pertes de masse dans la courbe de TG [17,18] :

- 1- La première, endothermique, se produit à faibles températures (50-200°C) correspond à la perte des molécules d'eau adsorbées à la surface et celles présentes dans l'espace interlamellaire. 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 hydroxydes des couches brucitiques (feuillet) et à un début de la décomposition des anions carbonates interlamellaires [19].

L'analyse thermique du ZA3-HT et ZA4-HT est présentée dans la figure II.6. La courbe thermogravimétrique peut être divisée en trois parties:

- Dans les deux premiers intervalles de température (de 80 à 200 °C et de 200 à 280 °C), on remarque des pertes de masse liées à la vaporisation des molécules d'eau et à la déhydroxylation [20]. Dans ces régions, on observe également des pics endothermiques qui peuvent être reliés à un début de conversion de la structure lamellaire en oxydes métalliques mixtes.
- Dans les températures supérieures à 300 °C, la perte de masse est due à la décomposition des carbonates interlamellaires.

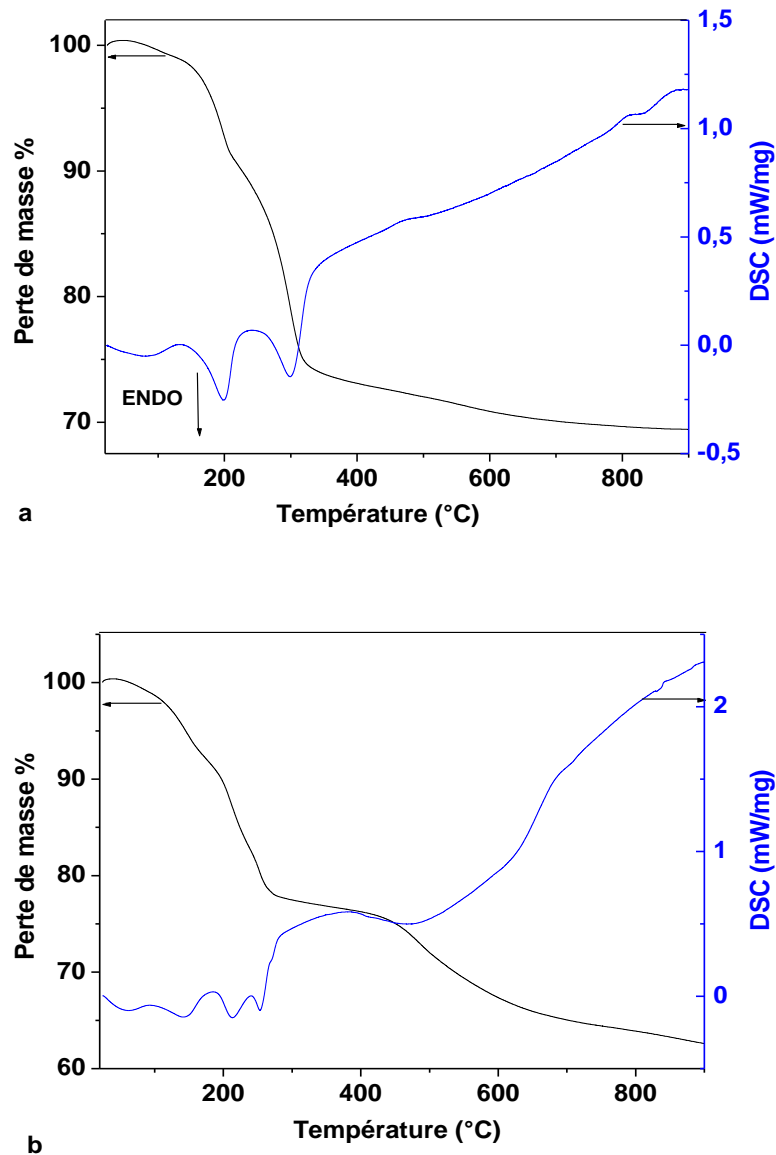


Figure II.6 Courbes ATG/ATD de ZA3-HT et ZA4-HT.

## II.5 Caractérisation du matériau $Zn/(Al+Fe) = 3/1$

### II.5.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X

Les diffractogrammes des matériaux ZAF3-HT, CZAF3 et CZAF3 après sorption du CI et F2B sont représentés dans la figure II.7. L'allure du diffractogramme de la phase originale ZAF3-HT (figure II.7.a) est typique des composés de type hydrotalcite [21,22]. Elle montre la présence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs  $2\theta$  et d'autres pics asymétriques aux valeurs  $2\theta$  plus élevées, ce qui indique une bonne cristallinité du matériau préparé [23].

Les raies de diffraction (003) et (006) sont observées à  $2\theta = 11,575^\circ$  et  $23,248^\circ$  respectivement. La valeur de  $d_{003}$  trouvée pour notre composé égale à  $7,65 \text{ \AA}$ , correspond à l'épaisseur de la couche brucite (couches métalliques) qui est d'environ  $4,8 \text{ \AA}$ , plus la taille de l'anion carbonate qui serait égale à  $2,85 \text{ \AA}$  [22]. Cette valeur est légèrement supérieure par rapport à celle reportée dans la littérature [24].

La raie de diffraction (110), observée au environ 60 degrés ( $2\theta$ ) permet de calculer le paramètre de maille  $a$  correspondant à la distance métal-métal dans le feuillet par la relation  $a=2d_{110}$ . La valeur de  $d_{110}$  du ZAF3-HT est de  $1,54 \text{ \AA}$ .

Les paramètres de maille hexagonaux  $a = 2d_{110} = 3,08 \text{ \AA}$  et  $c = 3d_{003} = 22,95 \text{ \AA}$  sont presque identiques avec ceux trouvés par Mantilla et al. [24].

Le diffractogramme du matériau calciné (figure II.7.d) montre que la structure double lamellaire est détruite sous l'effet de la température où les carbonates et les molécules d'eau sont transformés en vapeur d'eau et dioxyde de carbone. Des nouvelles raies de diffraction sont apparues qui peuvent être associées à la présence d'oxydes métalliques mixtes [2].

Après réhydratation de CZAF3 par intercalation de carmine indigo (figure II.7.b) et vert Bezanyl-F2B (figure II.7.c), les premiers pics apparaissant correspondant à l'espacement interlamellaire sont déplacés vers les faibles valeurs de  $2\theta$  ( $2\theta = 4,738^\circ$  pour CI et  $2\theta = 4,643^\circ$  pour F2B). Les valeurs obtenues sont  $d_{003} = 18,65 \text{ \AA}$  et  $19,03 \text{ \AA}$  pour ZAF3-CI et ZAF3-F2B respectivement. La distance interlamellaire après l'intercalation des colorants est cinq fois plus que celui du ZAF-HT (ions carbonates). Ces valeurs peuvent suggérer que les molécules des colorants ont été insérées verticalement dans l'espace interlamellaire [25].

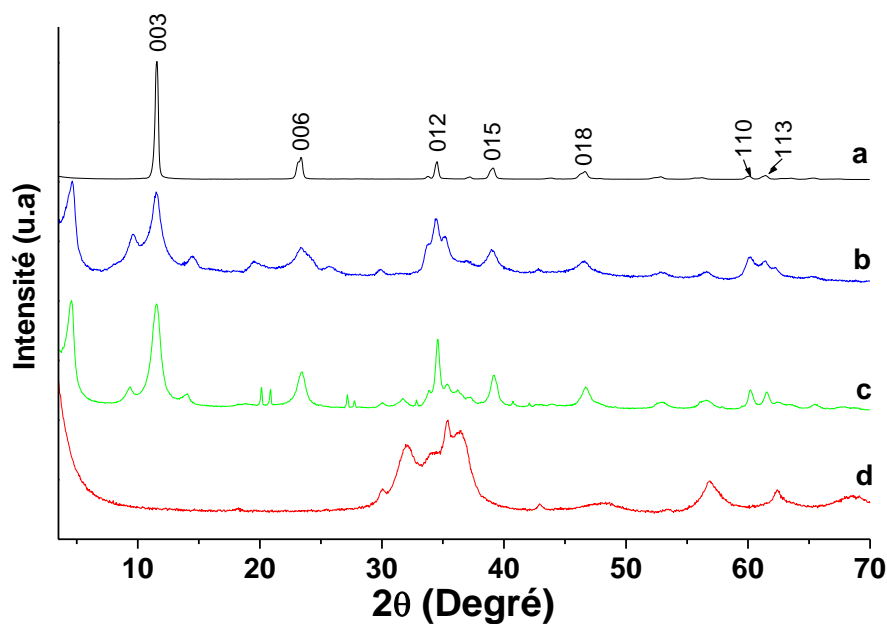


Figure II.7 Les diffractogrammes de: (a) ZAF3-HT, (b) ZAF3-CI, (c) ZAF3-F2B et (d) CZAF3.

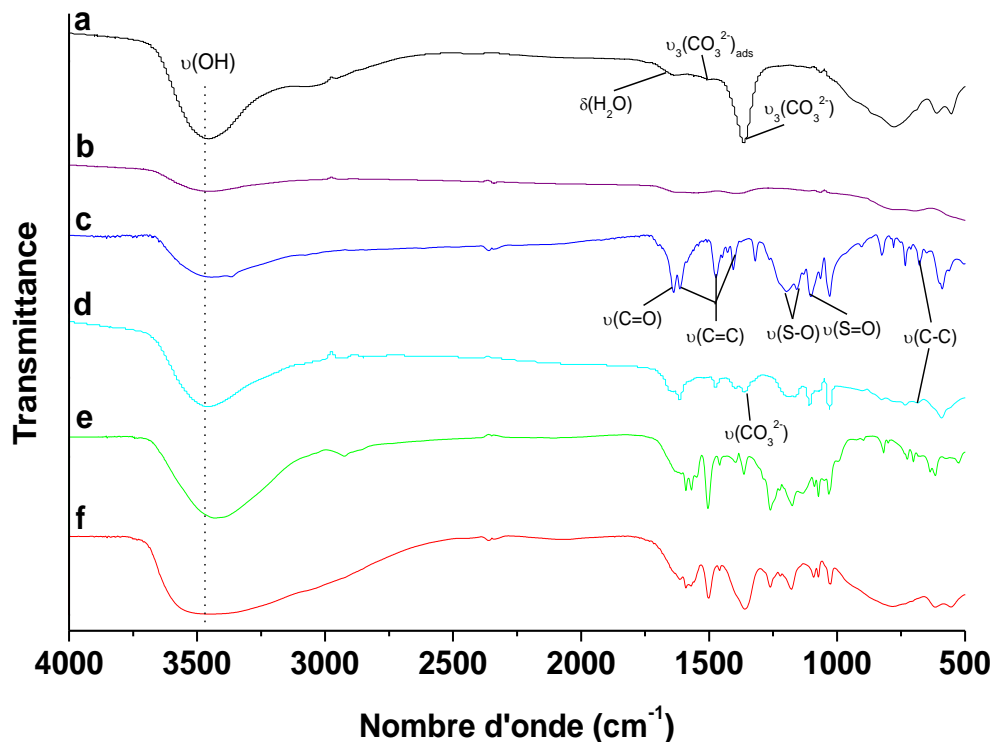
### II.5.2 Analyse infrarouge FT-IR

Les spectres FT-IR de ZAF3-HT avant et après rétention des colorants sont représentés dans la figure II.8. Cette dernière montre la présence d'une large bande d'absorption aux alentours de  $3460\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration de la liaison O-H de l'eau interlamellaire ou/et des groupements OH des hydroxydes métalliques. Plus cette bande est large et plus le nombre de liaisons hydrogène est grand. Un faible pic est enregistré à  $3200\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR de ZAF3-HT (figure II.8.a) et qui est associé à la vibration de la liaison d'hydrogène entre les carbonates et les molécules d'eau dans l'espace interlamellaire [13]. On remarque également, un pic de faible intensité à  $1637\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à la déformation des molécules d'eau. Un autre pic intense observé à  $1362\text{ cm}^{-1}$  qui est associé à la présence des carbonates [14]. Les bandes d'absorption présentées dans la région de  $500$  à  $700\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons Métal-Oxygène-Métal constituant la couche de l'hydrotalcite ZAF3-HT.

La rétention de CI par CZAF3 est confirmée par l'apparition des nouveaux pics : à  $681\text{ cm}^{-1}$  qui attribué à la vibration de la liaison C-C, à  $1614\text{ cm}^{-1}$  associée à la liaison double éthylénique C=C et aux bandes d'absorption à  $1473$  et  $1399\text{ cm}^{-1}$  attribuées à la liaison double

du système aromatique [16,26]. Les bandes de vibrations liées à la liaison S-O sont observées à 1153 et 1199  $\text{cm}^{-1}$ . Un pic est situé à 1640  $\text{cm}^{-1}$  qui est associé à la vibration de la liaison C=O. On remarque que la bande d'absorption de S=O à 1104  $\text{cm}^{-1}$ , présentée dans le spectre IR du colorant CI, a été décalée à 1110  $\text{cm}^{-1}$  après intercalation de ce colorant [27]. Des résultats similaires ont été observés par El Gaini et al qui a étudié la fixation de CI par un hydroxyde double lamellaire (Mg-Al).

Les spectres FT-IR du colorant F2B et ZAF3-F2B montrent la présence de nombreux pics communs indiquant l'intercalation des molécules du colorant. Le vert Bezanyl-F2B est un colorant anionique industriel utilisé dans la teinture du textile dont sa structure est inconnue.

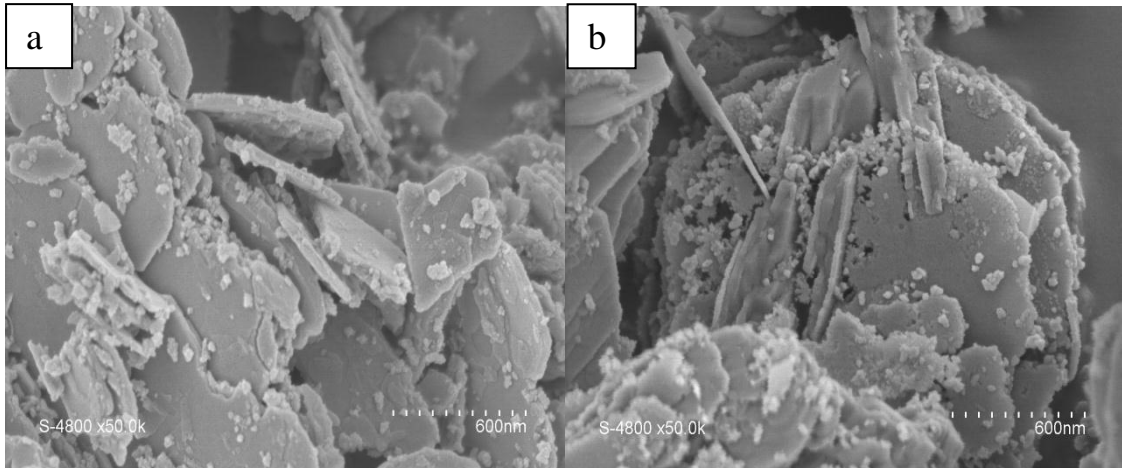


**Figure II.8** Les spectres infra rouge de: (a) ZAF3-HT, (b) CZAF3, (c) CI, (d) ZAF3-CI, (e) F2B et (f) ZAF3-F2B.

### II.5.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation d'image de la MEB de ZAF3-HT (figure II.9.a) révèle que ce matériau a une forme des plaquettes planes avec des diamètres différents (de 600 à 1000 nm). Après la

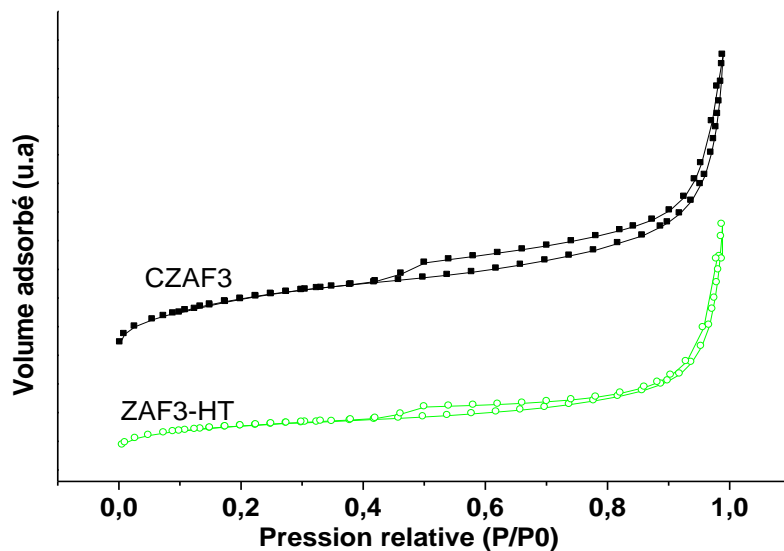
calcination, l'image de l'échantillon CZAF3 (figure II.9.b) montre que l'élévation de la température détruit la structure planaire de l'hydrotalcite où elle est transformée à des particules de faible taille correspondant à la formation des oxydes métalliques mixtes.



**Figure II.9** Images MEB du: (a) ZAF3-HT et (b) CZAF3.

#### **II.5.4 Analyse texturale (méthode BET)**

En se basant sur les étapes décrites précédemment, les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux ZAF3-HT et CZAF sont tracées dans la figure II.10. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les isothermes de ZAF3-HT et CZAF3 sont de type IV avec hystérésis H3 ce qui correspond à des solides mésoporeux avec des pores en forme irrégulière [20]. La surface spécifique de CZAF3 était presque le double ( $53,29 \text{ m}^2/\text{g}$ ) de ZAF3-HT ( $28,59 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ces valeurs sont inférieures par rapport aux celles trouvées par Mantilla et al [2].



**Figure II. 10** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des matériaux calciné et non-calciné.

### II.5.5 Analyse thermogravimétrie

La figure II.11 représente les courbes thermogravimétrique du matériau ZAF3-HT. L'allure de la courbe de perte de masse du ZAF3-HT est similaire pour les matériaux de type hydrotalcite. On observe une première perte de masse d'environ 13,6%, dans un intervalle de température de 80-220°C, qui est liée à la vaporisation de l'eau présent dans notre échantillon. Cette étape se coïncide deux pics endothermiques dans la courbe d'ATD. Dans des températures supérieures de 220-400°C, environ 11% de la masse a été perdu due à la déshydroxylation et à un début de la décomposition du carbonate [1].

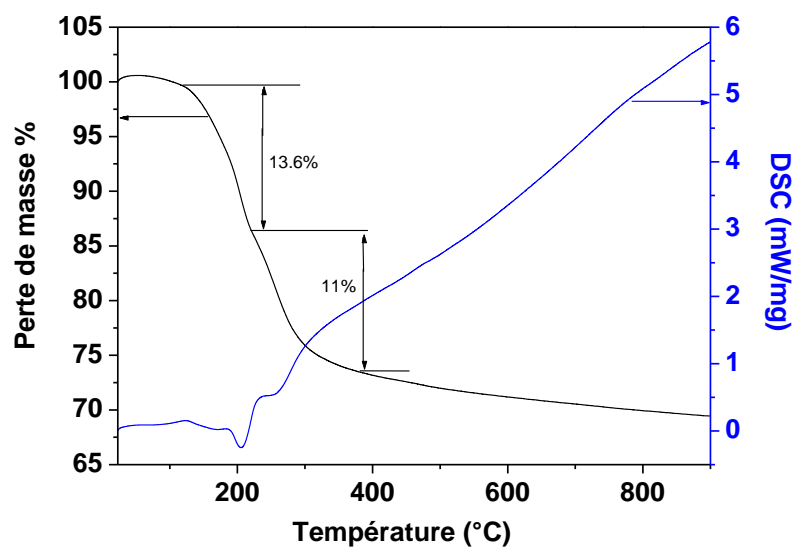


Figure II. 11 Courbes de l'analyse thermogravimétrique du ZAF3-HT.

## Références

- [1] E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application, *Microp. Mesop. Mater.* 113 (2008) 296–304.
- [2] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. I. DíazGóngora, G. Mendoza, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials, *Catalysis Today* 150 (2010) 353–357.
- [3] Z. P. Xu, ; H. C. Zeng, Abrupt Structural Transformation in Hydrotalcite-like Compounds  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  as a Continuous Function of Nitrate Anions, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1743–1749.
- [4] K. Abderrazek, F. S. Najoua, E. Srasra, Synthesis and characterization of [Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 229–235.
- [5] K. Morimoto, K. Tamura, N. Iyi, J. Ye, H. Yamada, Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 1037–1045.
- [6] S-J. Xia, F-X. Liu, Z-M. Ni, J-L. Xue, P-P. Qian, Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B, *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013) 195–200.
- [7] A. A. Ali Ahmed, Z. Abidin Talib, M. Zobir bin Hussein, A. Zakaria, Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide, *J. Alloys Compd.* 539 (2012) 154–160.
- [8] M. Y. Guan, D. M. Xu, Y. F. Song, Y. Guo, ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Prepared by calcination of ZnAl layered double hydroxides for Ethanol Sensing, *Sens. Actuators B-Chem.* 188 (2013) 1148–1154.
- [9] D. Carriazo, M. del Arco, E. García-López, G. Marcì, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, Zn,Alhydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 342–343 (2011) 83–90.

- [10] L. Zou, F. Li, X. Xiang, D. G. Evans, X. Duan, Self-generated Template Pathway to High-Surface-Area Zinc Aluminate Spinel with Mesopore Network from a Single-Source Inorganic Precursor, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5852–5859.
- [11] Z-M. Ni, S-J. Xia, L-G. Wang, F-F. Xing, G-X. Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies, *J. Coll. Interf. Sci.* 316( 2007) 284–291.
- [12] M-X. Zhu, Y-P. Li, M. Xie, H-Z. Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *J. Hazard. Mater. B* 120 (2005), 163–171.
- [13] R. Dula, K. Wcislo, J. Stoch, B. Grzybowska, E. M. Serwicka, F. Kooli, K. Bahranowski, Layered double hydroxide-derived vanadium catalysts for oxidative dehydrogenation of propane Influence of interlayer-doping versus layer-doping, *Applied Catalysis A: General* 230 (2002) 281-291.
- [14] S. Yuan, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, ZnO nanorods decorated calcined Mg–Al layered double hydroxides as photocatalysts with a high adsorptive capacity, *Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects* 348 (2009), 76–81.
- [15] B. Kostura, R. Škuta, D. Plachá, J. Kukutschová, D. Matýsek, Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite removal of persistent organic disruptor — Nonylphenol from aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 234–238.
- [16] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 16 (2009) 627–632.
- [17] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vuselic, W. Kagunya, W. Jones, Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1069–1073.
- [18] J. A. A. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, The thermal decomposition of Mg–Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure, *Chemical European J.* 8 (2002) 5571-5578.
- [19] M. Bouraada, Synthèse, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse Doctorat (2008), Université de Mostaganem, Algérie.
- [20] K. M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of azo dyes, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 131-139.

- [21] C. A. S. Barbosa, P. M. Dias, A. M. da, C. Ferreira, V. R. L. Constantino, Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing iron–phthalocyanine complex: effect of aluminum substitution on the complex adsorption features and catalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 147–158.
- [22] Y. J. Lin, D. Q. Li, D. G. Evans, X. Duan, Modulating effect of Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin, *Polym. Degrad. Stabil.* 88 (2005) 286–293.
- [23] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217–226.
- [24] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. I. DíazGóngora, G. Mendoza, R. Gómez Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts, *Catal. Tod.* 148 (2009) 119–123.
- [25] D. Chen, Y. Li, J. Zhang, J. Z. Zhou, Y. Guo, H. Liu, Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 185– 186 (2012) 120– 126.
- [26] S. Stober, H. P. Öllmann, Synthesis of a lamellar calcium aluminate hydrate (AFm phase) containing benzenesulfonic acid ions, *Cement Concrete Res.* 29 (1999) 1841–1845.
- [27] A. R. Auxilio, P. C. Andrews, P. C. Junk, L. Spiccia, D. Neumann, W. Raverty, N. Vanderhoek, Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition, *Polyhedron* 26 (2007) 3479–3490.



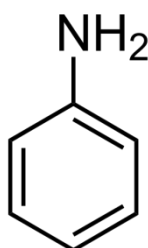
**CHAPITRE III :**  
**GENERALITES SUR LES COLORANTS**

## CHAPITRE III

### GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS.

#### III.1 Historique des colorants

Depuis l'antiquité, l'homme a utilisé les colorants naturels pour teindre ses différents objets à savoir : ses vêtements, sa nourriture et dans la décoration de son habitation. Il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille [1]. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. En 1856, William Henry Perkin synthétisa la « mauvéine » (ou bien l'aniline : Fig. III.1) et c'était la naissance de la première matière colorante synthétique où il a été utilisé sur la soie et le coton [2]. Deux ans plus tard, François Verguin découvre par hasard la fuchsine (colorant basique rouge violacé), véritable révolution dans l'industrie des colorants. Cette découverte ouvre la voie à de nombreuses industries chimiques qui sont installés peu à peu dans le monde. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [3]. Aujourd'hui, il y'a plus de 10000 colorants issus de la synthèse organiques dont leurs composition chimique est principalement des cycles aromatiques.



**Figure III.1.** Structure chimique de l'aniline.

Un colorant synthétique doit être capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) afin de lui donner la teinte (coloration) désirée. Cette propriété est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits teintés sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des

couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [4].

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter des rappels sur les grandes familles chimiques de colorants ainsi que l'exposition des problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances. Dans la seconde partie, nous allons exposer les principales techniques de dépollution des rejets colorés.

## **III.2 Composition chimique des colorants**

Les colorants sont des composés aromatiques qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [5]. D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [6]. La molécule colorante est un chromogène. Les chromophores sont des groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7]. Le tableau III.1 regroupe les groupements chromophores et auxochromes habituels classés par intensité croissante.

**Tableau III.1** Les groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [8-10].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons :
Méthine (-CH=, -CR=)	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br-)
	Chloro (Cl-)

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

### III.3 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants les plus rencontrés sont :

- 1- La classification chimique est en fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [11].
- 2- La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Ce type classification, nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

### III.3.1 Classification chimique

#### III.3.1.1 Colorants azoïques

Cette famille de colorant est la plus couramment utilisée dans les différents secteurs de teinture grâce à leurs résistances à la lumière, aux acides, aux bases et l'oxygène. Elle représente plus de 50% de la production mondiale en matière colorantes. Ils ont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. L'introduction de groupes azo ou conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Selon le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Le colorant rouge congo est un exemple d'un colorant diazoïque représenté dans la figure III.2 [1].

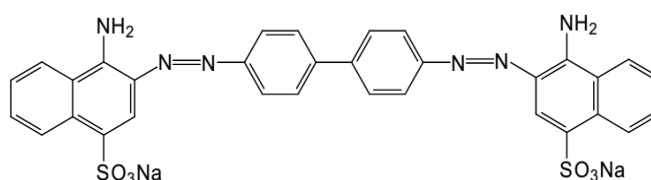


Figure III.2 Structure chimique du rouge congo.

#### III.3.1.2 Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Avec leurs nuances bleu et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Leur molécule de base est dérivée de l'anthracène dont le groupement chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. La figure III.3 représente la structure de base des colorants anthraquinonique.

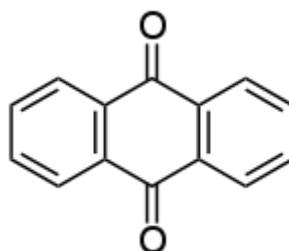


Figure III.3 Squelette anthraquinonique.

### III.3.1.3 Colorants triphénylméthane

La structure de cette classe des colorants dérive du triphénylméthane qui est un hydrocarbure insaturé constitué de trois cycles phényle liés à un carbone central (Figure III.4). Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [12].

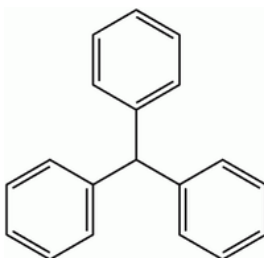


Figure III.4 Squelette Triphénylméthane.

### III.3.1.4 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [13-15].

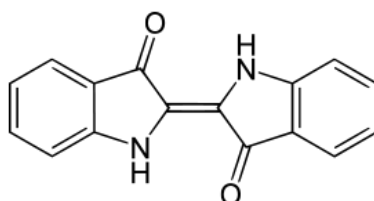


Figure III.5 La molécule de l'indigo.

### III.3.1.5 Colorants xanthène

Les colorants xanthène sont dotés d'une intense fluorescence et ils possèdent la propriété de marqueurs (utilisés lors d'un accident maritime) ou de traceurs d'écoulement. La structure de ces composés est constituée par un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques (Figure III.6). Les colorants les plus connus de cette famille sont les fluorescéines, les éosines ou les rhodamines. Les xanthènes sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [16].

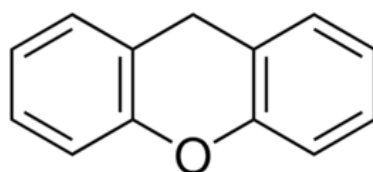


Figure III.6 Formule développée du xanthène.

### III.3.1.6 Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants sont caractérisés par la simplicité de leur structure moléculaire qui est constituée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Cette classe de colorants est très limitée en nombre et relativement ancienne. La figure III.7 représente le squelette du nitrosé.

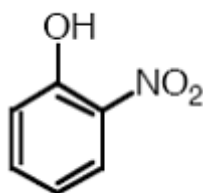


Figure III.7 Structure de la nitrosé.

### III.3.1.7 Colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Phtalocyanine de cuivre est colorant appartient à cette famille qui est représenté dans la figure III.8.

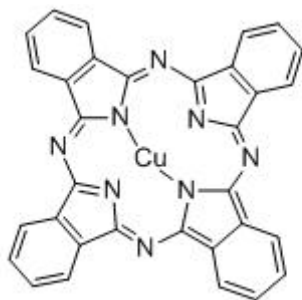


Figure III.8 Phtalocyanine de cuivre.

### III.3.2 Classification tinctoriale [17,18]

#### III.3.2.1 Colorants acides/anioniques

Ils comportent une ou plusieurs fonctions sulfonâtes ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,...) ou carboxylates ( $-\text{COOH}$ ). Généralement, ces colorants sont des sels sodiques de sulfacides aromatiques solubles dans l'eau grâce à ces groupements. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est établie par des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (exemple le Rouge Congo voir figure III.2). En se basant sur la structure chimique, cette famille des colorants peuvent appartenir aux colorants azoïques, anthraquinoniques et rarement dérivés de triphénylméthane.

#### III.3.2.2 Colorants basiques/cationiques

Les colorants cationiques ou basiques sont des composés cationiques (sels d'amine organique) colorés soluble dans l'eau. Ils permettent l'obtention des nuances très vives mais, en contrepartie, ces produits se dégradent sous l'action de la lumière ; de ce fait ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturels. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibre, on obtient des coloris très résistants.

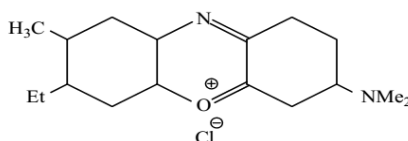


Figure III.9 Colorant bleu de Capri.

### III.3.2.3 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau. La procédure de teinture consiste à transformer la molécule initiale en leuco-dérivé par une réaction de réduction en milieu alcalin. Le réducteur obtenu est donc soluble et possède une affinité pour les fibres. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

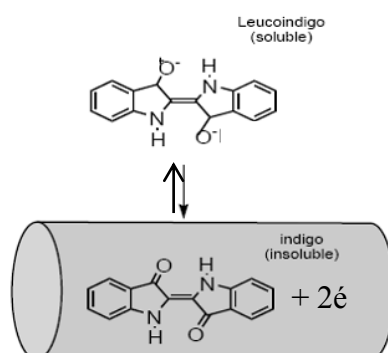


Figure III.10 L'oxydation et la réduction de l'indigo.

### III.3.2.4 Colorants réactifs

Leurs appellations dérivent du mode de fixation sur les fibres. La molécule de ce colorant contient une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les groupements hydroxy de la cellulose ou les groupements de la laine ou polyamide. Les chromophores des colorants réactifs sont issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine.

### III.3.2.5 Colorants développés ou azoïques insolubles

La fabrication de ces colorants est achevée au sein des fibres de teinture par les réactions de diazotation-copulation. La technique de teinture est basée dans la première étape sur l'imprégnation du support textile dans une solution de naphthol (copulant). Les molécules du précurseur doivent être suffisamment petites pour se diffuser dans les pores ou entre les fibres. La deuxième étape consiste à préparer une solution du sel diazonium obtenu par l'action de l'acide nitreux sur un composé aromatique aminé. En fin, les fibres préparées sont ensuite traitées par la solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le

développement immédiat du colorant azoïque. Cette technique de teinture est unique, en ce que la couleur finale est contrôlée par le choix des composants diazoïques et de couplage. Cette méthode de teinture du coton décroît en raison de la nature toxique des produits chimiques utilisés.

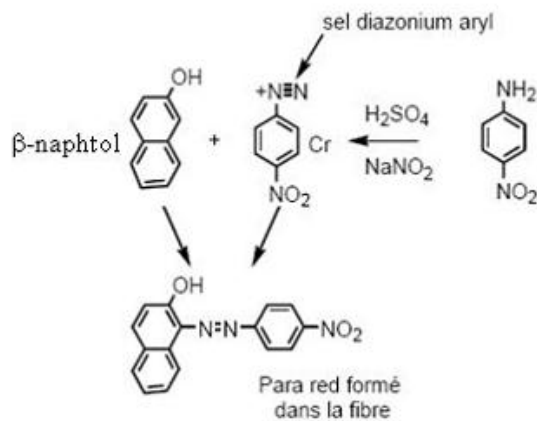


Figure III.11 Synthèse du rouge para dans la fibre.

### III.3.2.6 Colorants directs

Cette famille des colorants est caractérisée par une grande variété des coloris, une simple application et de prix modéré. Les colorants directs ou substantifs sont des composés soluble dans l'eau (présence des groupes sulfonates) et possède une forte affinité envers les fibres cellulosiques due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution.

### III.3.2.7 Colorants à mordants

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces derniers. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Cr, Co avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former un complexe avec les ions métalliques caractérisé par la présence d'une laque colorée insoluble solidement fixée à la matière textile.

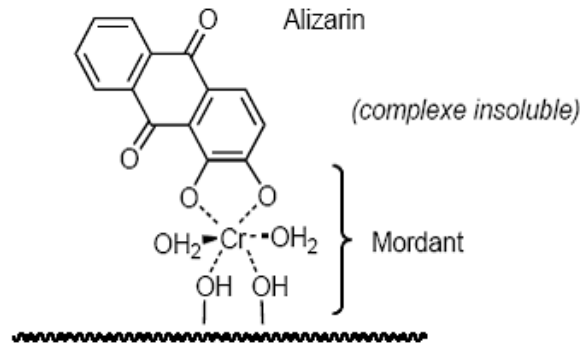


Figure III.12 Complexation d'alizarine avec le chrome.

### III.3.2.8 Colorants dispersés

Leur solubilité dans l'eau est très limitée. A des hautes températures, la fine poudre du colorant dispersé dans le bain de teinture se diffuse dans les fibres synthétiques puis se fixe sur ce dernier. Généralement, les colorants dispersés appartenant à la famille anthraquinonique ou azoïque.

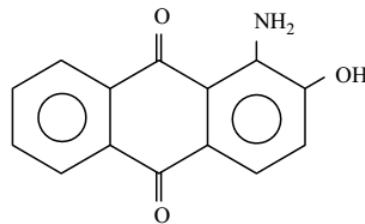


Figure III.13 Structure de 1-amino-2-hydroxy anthraquinone.

### III.3.2.9 Colorants métallifères

Afin d'éviter l'opération du mordantage lors de la teinture avec les colorants mordants, l'élément métallique est incorporé dans la molécule du colorant métallifères en formant un complexe métallifère. Donc ces colorants contiennent un atome métallique (Cr, Ni, Co) qui peut être associé à une molécule ou à deux molécules de colorant. Ils permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

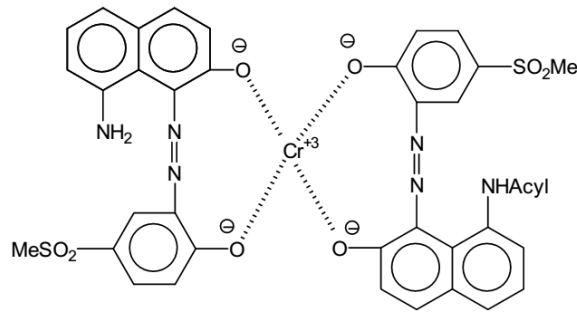


Figure III.14 Complexe métallifère (complexe 1-2) Gris Irglan.

### III.3.2.10 Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou phénoliques en présence de soufre ou de sulfures. Ses matières premières sont relativement peu coûteuses ainsi que la simplicité de leurs processus de fabrication les rendent assez bon marché. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Pour des questions de facilité d'emploi, les colorants au soufre peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco-dérivé avec du sulfure de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuances en général ternes.

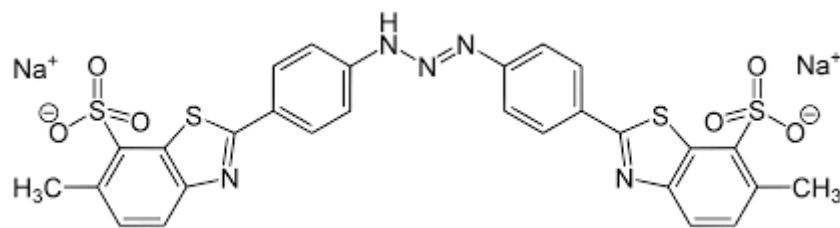


Figure III.15 Structure de jaune de soufre 4.

### III.3.2.11 Colorants d'oxydation

Ils dérivent de bases aromatiques (comme l'aniline  $C_6H_5NH_2$  ou de chlorhydrate d'aniline  $C_6H_8ClN$ ) insolubles dont la condensation se fait au sein de la fibre à l'aide d'agents oxydants. L'exemple type de ces colorants est le noir d'aniline insoluble et très solide notamment à la lumière, au lavage, aux champignons et autres agressions. Pour des raisons de toxicité, de tels procédés ne sont plus utilisés de nos jours.

### **III.4 Utilisation des colorants**

Les substances servent à apporter à nous-mêmes et à notre environnement toute une panoplie de couleurs. Elles sont présentes tout autour de nous afin de stimuler et de satisfaire nos désirs. Parmi les principaux domaines où les colorants sont largement employés sont [19]:

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

### **III.5 Toxicité et les maladies engendrées par les colorants**

L'emploi massif des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, a engendré un contact direct avec le consommateur qui est l'homme. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a provoqué des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés [20].

#### **III.5.1 Toxicité des colorants azoïques**

La toxicité des azoïques a été observée pour la première fois en 1895. De nombreux ouvriers d'une industrie textile souffrent du cancer de la vessie due à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [21]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [22-25]. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [26]. 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 [27]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérogène [26,28]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que : irritation du tube digestif, diminution de la croissance et l'augmentation du poids des reins et du foie [29].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [28] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Selon l'EPA (Environmental Protection Agency) [28], la concentration en colorant azoïque est limitée de 3,1µg/L dans l'eau potable.

#### **III.5.2 Toxicité des colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont également considérés comme des composés aromatiques très toxiques. Le contact avec ces substances peut causer des irritations de peau et d'œil et même de causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. Les colorants indigoïdes sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [30]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [31]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [32–34]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [35,36].

#### **III.5.3 Toxicité par les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [37-41]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [42] et Hawkins et al. [43,44] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. La Rhodamine B est un colorant très soluble dans l'eau. Elle est utilisée dans différents secteurs tels que : industries textiles et alimentaires. Cependant, de nombreuses études ont démontrées que ce colorant peut causer le

cancer chez les rats et les souris [45]. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [46].

#### III.5.4 Toxicité par les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques et cancérigènes pour les cellules bactériennes et mammifères [47]. Ces symptômes se manifestent principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [48] ou levure [49].

Fernandes et al. [50], Rao [51] et Culp et al. [22] ont démontré que le vert malachite est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères et l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), peut causer le cancer chez les rats et les souris [52]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [53]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [54]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

#### III.6 Les effets néfastes des effluents colorés

Les rejets d'effluents industriels chargés en colorants, dans le milieu naturel et sans aucun traitement préalable, peuvent nuire considérablement les êtres vivants. 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...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

##### III.6.1 Les dangers évidents

➤ **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération

anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [55] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [56] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

#### III.6.2 Les dangers à long terme

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [18]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
  - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Cancer :** Comme nous avons vu précédemment que les colorants synthétiques ainsi que leur leuco dérivés possèdent des effets mutagènes, tératogène ou cancérigène [57]. Les sous-produits issus de l'oxydation de la molécule du colorant peuvent être plus toxiques que la molécule initiale (colorants azoïques et triphenylméthanes) [25,58].

- **Sous-produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [58] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [59].

## Références

- [1] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat (2008), université d'El Manar, Tunisie.
- [2] L. Naidja, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister (2010), Université de Constantine, Algérie.
- [3] A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life), *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143.
- [4] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemos.* 15(4) (1986) 479-491.
- [5] R. Defosse, colorants et pigments, *Techniques d'ingénieur*, A3233 pp. 2-3.
- [6] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat (2004), Université de Marne-La-Vallée.
- [7] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15<sup>th</sup> World Conference on Non- Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [8] F. P. Van der Zee, "Anaerobic azo dye reduction", Thèse de Doctorat (2002), Wageningen University, the Netherlands.
- [9] A. Zille, Laccase Reactions for Textile Applications, Thèse de Doctorat (2005), University do Minho Escola of Engenharia, Portugal .
- [10] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiroidis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 85–94.
- [11] J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, Thèse Doctorat (1998), University Kingston, Ontario, Canada.
- [12] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse Doctorat (2008), Université d'Agadir, Maroc.
- [13] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the endoscopist can (and must), *Acta. Endosc.* 31 (2001) 125–130.

- [14] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (2001) 1368–1373.
- [15] S. Moncada, R.M. Palmer, Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology, *E.A. Higgs, Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [16] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101-120.
- [17] M. Bouraada, Synthèse, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse Doctorat (2008), Université de Mostaganem, Algérie.
- [18] D. R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédé d'oxydation avancée (POA), Thèse Doctorat (2011), Université de Mostaganem, Algérie.
- [19] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [20] J. Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [21] L. Rehn, Les tumeurs de la vessie chez les travailleurs de fuchsine, *Arch. Klin Chir.* 50 (1895) 588-600.
- [22] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [23] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, 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 (1982) 101-243.
- [24] M.A. Brown, S.C. Devito, Predicting azo dye toxicity, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12 (1993) 405- 414.
- [25] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [26] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [27] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 2<sup>nd</sup> Edition (1987).
- [28] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.
- [29] O. Baghriche, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Mémoire de Magister (2005), Université de Constantine, Algérie.

- [30] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, Arch. Environ. Health 40 (1978) 7–12.
- [31] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, Igaku No. Ayumi 79 (1971) 421–422.
- [32] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, Urology Elsevier 9 (1977) 180–181.
- [33] J.C. Erickson, B.A. Widmer, The vasopressor effect of indigo carmine, Anesthesiology 29 (1968) 188–189.
- [34] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine, J. Urol. 100 (1968) 775–778.
- [35] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, Reaction to indigo carmine, J. Urol. 116 (1976) 132–133.
- [36] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, 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 (1982) 119–123.
- [37] M.F. Callaham, J.R. Broome, O.H. Lindig, J.R. Heitz, "Dye-sensitized Photooxidation Reactions in the Boll Weevil, *Anthonomus grandis*, Environ. Entomol. 4 (1975) 837–841.
- [38] T.E. Fairbrother, H.W. Essig, R.L. Combs, J.R. Heitz, Toxic effects of rose bengal and erythrosin B on three life stages of the face fly *Musca autumnalis*, Environ. Entomol. 10 (1981) 506–510.
- [39] T.L. Carpenter, N.C. Respicio, J.R. Heitz, Acute light-dependent toxicity of free-acid formulations of xanthene dyes to larval *Culex pipiens quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae), Environ. Entomol. 13 (1984) 1366–1370.
- [40] J.B. Ballard, A.D. Vance, R.E. Gold, Light-Dependent and Independent Responses of Populations of German and Brown banded Cockroaches to Two Photodynamic Dyes, J. Econ. Entomol. 81 (1988) 1641–1644.
- [41] J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, Field and Laboratory Efficacy Studies of Erythrosin B for *Musca domestica* (Diptera: Muscidae) and *Drosophila robusta* (Diptera: Drosophilidae) Control, J. Econ. Entomol. 82 (1989) 171–174.
- [42] J.A. Hawkins, (1987) In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192<sup>nd</sup> meeting of the ACS, 7- 12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.

- [43] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, The effect of erythrosin B on infective larvae of bovine gastrointestinal nematodes, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.
- [44] J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, Field efficacy of a morantel sustained release bolus for control of gastrointestinal nematodes in yearling steers, *Vet. Parasitol.* 17 (1985) 229-238.
- [45] X. Su , X. Li , J. Li, M. Liu, F. Lei, X. Tan, P. Li, W. Luo, Synthesis and characterization of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food, *J. Food Chem.* 171 (2015) 292-297.
- [46] J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, Potentiation of the antiviral activity of polyr (AU) by xanthène dyes, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075-1084.
- [47] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green, *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285-294.
- [48] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, Biodegradability of azo and triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) 166-168.
- [49] J.A. Bumpus, B.J. Brock, Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 1143-1150.
- [50] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V. Rao, Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.
- [51] K.V. Rao, Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter, *Toxicol. Lett.* 81 (1995) 107-113.
- [52] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research* (506/507) (2002) 55-63.
- [53] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998) 185-191.
- [54] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research* 58 (1978) 269-276.
- [55] S. E. Manahan, *Environmental chemistry*, 6<sup>ème</sup> Ed, U. S. A: Lewis publisher, 1994.
- [56] N. J. Willmott, J. T. Guthrie, G. Nelson, The biology approach to colour removal from textile effluent, *JSDC* 114 (1998) 38-41.

- [57] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges, Th. Chem., Virginia polytechnic institute and state university (1992) p. 193.
- [58] S. J. Culp, F. A. Beland, R. H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, Mutation Research 506-506 (2002) 55-63.
- [59] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19 (1998) p. 3.

**CHAPITRE IV :**

**LES PRINCIPAUX PROCEDES DU  
TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES PAR  
LES COLORANTS**

## CHAPITRE IV

### LES PRINCIPAUX PROCÉDÉS DU TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES COLORANTS.

#### IV.1 Introduction

Durant et après le processus de teinture, d'énormes quantités d'eaux chargées en colorants sont rejetées dans le milieu naturel par les effluents industriels sans aucun traitement préalable [1]. La présence de ces polluants de nature organiques et de structures complexes et stables provoquent sans aucun doute une destruction de l'équilibre écologique. La coloration des eaux naturelles par les matières colorantes réduit considérablement la pénétration des rayons solaires ce qui affecte les activités photochimiques [2], ainsi que leur toxicité pour la faune et la flore a été démontrée par de nombreuses études [3,4]. Afin de remédier ou de limiter les effets nuisibles de ces composés, il s'avère nécessaire de traiter les rejets industriels par des techniques appropriées avant de les rejeter dans le milieu accepteur.

Nous avons consacré ce chapitre sur les principales méthodes d'élimination des colorants qui se divisent en deux catégories : les méthodes conventionnelles et les procédés d'oxydation avancée.

#### IV.2 Méthodes conventionnelles de traitements des colorants

Généralement, le traitement des eaux contaminées est effectué en deux étapes successives : La première étape consiste à enlever la partie insoluble de pollution par un prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques. La seconde étape concerne l'élimination des polluants solubles et qui est peut être subdivisée en trois types : biologique, chimique et physique [5-8]:

- Biologique: - Traitement aérobie, - Traitement anaérobie.
- Chimique: - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), - Résine échangeuse d'ions.
- Physique: - Coagulation-floculation-décantation, - Filtration sur membrane (osmose inverse et nano, micro et ultrafiltration), -Incinération, - Adsorption.

### **IV.2.1 Méthodes biologiques**

Ce mode de traitement est observé dans l'épuration des milieux naturels dans lequel les composés sont dégradés sous l'activité microbienne. La dégradation par voie biologique peut s'effectuer en présence d'oxygène, appelée traitement aérobie, ou sans oxygène (traitement anaérobie).

#### ***IV.2.1.1 Traitement aérobie***

Dans les stations d'épuration des rejets textiles, le traitement aérobie est réalisé soit dans un bassin ou dans un lit contenant des microorganismes (bactéries) spécifiques en garantissant l'aération de l'ensemble. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'à l'obtention du dioxyde de carbone et de l'eau. L'élimination de certains colorants était totale en utilisant une bactérie de type "Aeromonashydrophila Var.24B". Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH [9,10]. Cependant ces techniques ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [11]. La diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [12].

#### ***IV.2.1.2 Traitement anaérobie***

Contrairement à la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie s'effectue en absence d'oxygène où la décomposition des polluants organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, de l'eau et du méthane. Ce dernier est peut être utilisé comme une source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Ce procédé est efficace pour le traitement des effluents très chargés en DCO (Demande Chimique en Oxygène). Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas le fait de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [13,14]. Correia et al. [15] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10 - 20%. L'efficacité des méthodes biologiques est très limitée sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire.

### **IV.2.2 Méthodes chimiques**

La dégradation ou l'élimination des colorants par les méthodes chimiques implique l'intervention des espèces chimiques réagissant avec ces composés. Ce procédé est généralement appliqué pour certains cas à savoir :

- La présence des composés organiques dangereux en faibles concentrations.
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [16].

L'oxydation est réalisée le plus souvent par l'utilisation du peroxyde d'hydrogène « $H_2O_2$  » et le Chlore « $Cl_2$ ». Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [17]. Mais, l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [18] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorite de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [19].

Le traitement par échange ionique est basé sur la substitution de la molécule à éliminer par un groupement ionisable, non nocif et ayant la propriété d'échanger, fixé sur un support solide appelé «résine». Le principe de l'échange est lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité). Ce procédé est utilisé pour éliminer des polluants organiques et inorganiques existant en milieu aqueux [20]. Généralement, les colorants cationiques et anioniques peuvent être enlevés par échange ionique [21]. L'étude de l'élimination par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120 de 3 types de colorants, rouge, bleu et jaune qui sont utilisés dans l'usine textile de AIN DJASSER- Algérie, a montré que les quantités échangées par gramme d'échangeur sont de l'ordre de 53,42 mg/g pour le colorant rouge, de 24,00 mg/g pour le colorant bleu et de 122,70 mg/g pour le colorant Jaune [10].

### **IV.2.3 Méthodes physiques**

#### ***IV.2.3.1 Coagulation-floculation-décantation***

Ce procédé est utilisé dans les stations d'épuration des eaux usées dont le but est d'éliminer les matières en suspension (ou les colloïdes). Ces particules sont caractérisées par leur très faible taille (de diamètre de l'ordre 1 nm à 1 µm) et par leur charges négatives engendrant des forces de répulsions inter colloïdales ce qui empêche leur décantation.

La phase de coagulation consiste à supprimer les répulsions inter colloïdales par l'ajout de sels métalliques (généralement de fer ou d'aluminium) où ces cations métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) se lient aux colloïdes pour les neutraliser.

La floculation est un traitement complémentaire de la première phase. Les colloïdes neutralisés vont être s'agglomérer en des floccs (agglomérats) par l'ajout de flocculants. Par la suite, ces floccs disposent d'une masse suffisante pour pouvoir se décanter. Le flocculant ajouté est généralement un polymère, qu'il soit organique ou naturel, qui va jouer le rôle de colle entre les colloïdes.

Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés [22], de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [23]. Par ailleurs, la coagulation – floculation-décantation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

#### ***IV.2.3.2 Filtration sur membranes***

Dans ce type de traitement, l'utilisation d'une membrane semi perméable permet de séparer ou éliminer les polluants de taille supérieure au diamètre des pores de cette membrane. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran » [24,25]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de

DCO et des solides en suspension [26], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [25] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

#### **IV.2.3.4 Incinération**

L'incinération [27,28] est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.

Le dernier type du traitement par les méthodes physiques est l'adsorption. Nous allons présenter ce procédé en détails dont le but est d'exploiter les phases HDL préparées pour l'élimination de certains colorants par le processus adsorption dans notre partie expérimentale.

### **IV.3 Adsorption**

#### **IV.3.1 Notion d'adsorption**

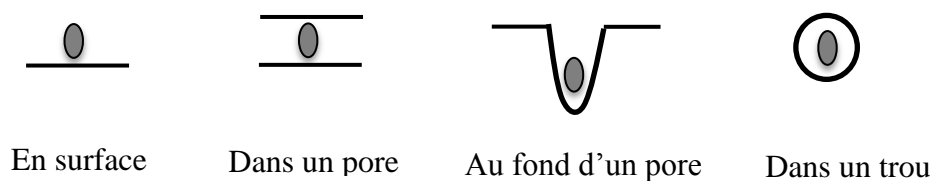
Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent s'accumuler naturellement à la surface d'un matériau, soit en une couche monomoléculaire (monocouche) soit en couches multiples. Donc, l'adsorption (ou la sorption) est un phénomène d'interface dans lequel les molécules d'une phase liquide ou gazeuse se fixent à la surface d'un solide. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière d'une phase vers une autre. La substance adsorbée est appelée adsorbat et le solide qui adsorbe est appelé adsorbant [29]. Les forces d'attraction entre adsorbat et l'adsorbant sont d'origine intermoléculaire, de nature et d'intensité variées.

L'adsorbant est caractérisé par une grande surface permettant un contact meilleur avec les particules minérales ou organiques (adsorbat) susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures [30]. De nombreuses études ont démontrées que la surface spécifique (surfaces par unité de masse) de certain adsorbants peut être supérieur à  $1000\text{m}^2/\text{g}$

[31]. Ils existent plusieurs adsorbants utilisés pour la fixation des colorants tel que: le charbon actif, les zéolithes, les argiles anioniques (HDL) et cationiques,... etc

### IV.3.2 Interface adsorbant/adsorbat

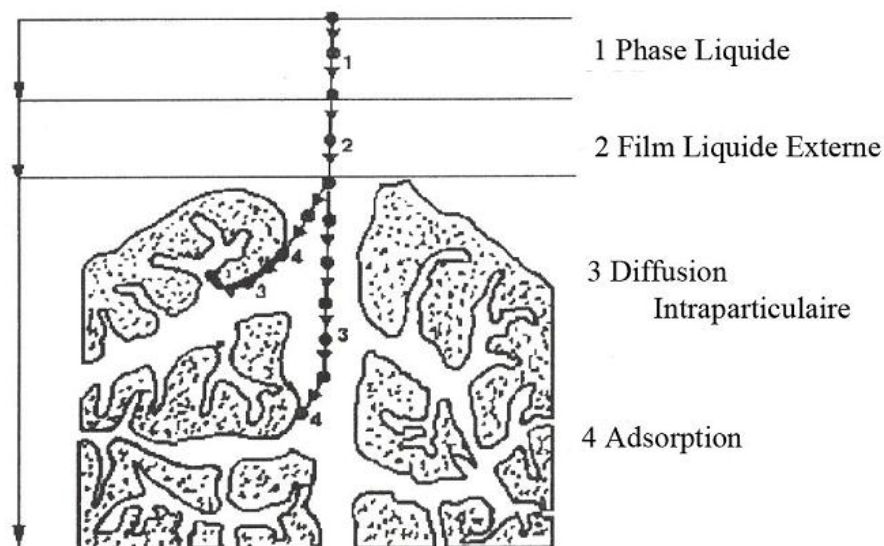
L'adsorption est un phénomène d'interface dans lequel des forces d'attraction sont mis en jeu entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Les forces établies dépendent de la structure spatiale de l'adsorbat et la structure de l'adsorbant. Les diverses configurations possibles à l'interface adsorbant /adsorbat sont représentées dans la figure IV.1 [32].



**Figure IV.1** Configuration possible à l'interface adsorbant/adsorbat.

### IV.3.3 Description du mécanisme d'adsorption

La figure IV.2 représente les quatre principales étapes qui se produisent lors du phénomène d'adsorption.



**Figure IV.2** Les étapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux [33].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

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

#### **IV.3.4 Type d'adsorption**

Selon l'importance des énergies relatives aux liaisons mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

##### **➤ Physisorption**

L'adsorption physique ou physisorption est un processus qui se produit aux basses températures et caractérisé par des énergies relativement peu importantes, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 KJ/mole. L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée sont des liaisons de type Van Der Waal et d'hydrogènes. L'adsorption physique se caractérise également par une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage où baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

##### **➤ Chimisorption**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption chimique (chimisorption) est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [34]. La chaleur de la chimisorption est importante, généralement comprise entre 80 et 800 KJ/mol [35-37].

### **IV.3.5 Facteurs influençant l'adsorption**

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

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

### **IV.3.6 isotherme d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption peut aider pour décrire un processus d'adsorption. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse. La courbe d'une isotherme représente la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide ( $Q_e$  [mg/g]) à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V$$

Avec :

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/l)

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

$m$  : masse du solide (g)

$V$  : le volume de la solution (l)

Un nombre conséquent d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme. Les formules mathématiques les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption sont le modèle de Langmuir et de Freundlich.

**IV.3.6.1 Modèle de Langmuir**

Ce modèle décrit la formation d'une monocouche de l'adsorbant à la surface de l'adsorbant. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un nombre fini et identique des sites d'adsorption. Il suppose aussi que l'énergie d'adsorption est uniforme sur la surface du support [38]. En se basant sur ces hypothèses, la formule de Langmuir est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec :

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

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

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

$b$ : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. (l/mg ou dm<sup>3</sup>/g).

L'isotherme de Langmuir permet de déterminer la capacité maximale de sorption d'une surface donnée pour une espèce donnée. La valeur de  $Q_{max}$  peut être déduite à partir de l'expression linéarisée de ce modèle qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{max} b}$$

En portant  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  on obtient une droite linéaire de pente  $1/Q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_{max} b$ .

Certains auteurs définissent le rapport  $R_L$  comme une grandeur sans unité indiquant si la valeur de  $R_L$  varie entre zéro et un ( $0 < R_L < 1$ ) l'adsorption est favorable, si la valeur de  $R_L$  est supérieur à un ( $R_L > 1$ ) l'adsorption est défavorable et si  $R_L$  égale à zéro ( $R_L = 0$ ) l'adsorption est irréversible [39]. La formule de  $R_L$  est la suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$$

#### **IV.3.6.2 Modèle de Freundlich**

C'est une équation semi empirique largement utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [40,41]. Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées [20]. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

Où :

$Q_e$ : Capacité d'adsorption en (mg/g).

$K_F$ : Constante de Freundlich estime approximativement la capacité d'adsorption.

$n$  : Intensité d'adsorption.

L'équation linéaire du modèle de Freundlich peut être exprimée par la formule logarithmique suivante :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

Le tracé de la droite  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_F$  et  $n$  de Freundlich [42,43].

#### **IV.3.7 Modèles cinétiques**

La cinétique représente l'étude de la vitesse d'adsorption du soluté à la surface de l'adsorbant. Elle consiste à suivre la variation de la concentration résiduelle du soluté dans la solution en fonction du temps. D'une manière générale, la cinétique d'adsorption peut s'exprimer par deux modèles : cinétique du pseudo-premier ordre et la cinétique du pseudo-second ordre.

##### **IV.3.7.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [44]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ( $t=0, Q_t=0$ ) et ( $t=t, Q=Q_t$ ), on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

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

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

$t$ : temps de contact ( $min$  ou  $h$ ).

$k_1$ : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $min^{-1}$  ou  $h^{-1}$ ).

Le tracé de  $\ln (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à  $-k_1$  et son ordonné à l'origine  $\ln Q_e$ , nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité de sorption à l'équilibre  $Q_e$ .

#### **IV.3.7.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

Il peut être exprimé par la formule ci-après [45]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration, on peut obtenir plusieurs formes linéaires parmi lesquelles :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \times \frac{1}{t}$$

$$\frac{Q_t}{t} = k_2 Q_e^2 - k_2 Q_e \times Q_t$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$ : représentent les quantités adsorbées ( $mg/g$ ) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps  $t$ .

$t$  : temps de contact ( $min$  ou  $h$ ).

$k_2$ : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ( $g/mg^{-1}min^{-1}$  ou  $g/mg^{-1}h^{-1}$ ).

Le tracé de l'une de ces formes linéaire, nous permet de déduire les valeurs de  $k_2$  et de  $Q_e$ .

### **IV.3.8 Etude des paramètres thermodynamiques**

Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés après une étude expérimentale qui concerne l'influence de la température sur le processus de sorption. La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimés en utilisant l'équation ci-après :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Cette formule, contient trois inconnus, doit être associée avec deux autres équations permettant le calcul des paramètres thermodynamiques.

La première relation est obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff:

$$\Delta G^\circ = RT \text{Ln}K_d$$

En substituant  $\Delta G^\circ$  de cette dernière formule par l'équation précédente, on obtient :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

Où :

$R$  : est la constante des gaz parfaits (j/mole.K)

$T$  : la température absolue en Kelvin (K)

$K_d$ : est le coefficient de distribution.

L'équation de Van'tHoff introduit un nouveau paramètre appelé coefficient de distribution ( $K_d$ ). Ce coefficient de distribution (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution. La seconde équation permet de calculer le coefficient de distribution à partir des résultats expérimentaux par l'expression suivante:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

Avec :

$C_i$ : concentration initiale de soluté ( $mg/l$ )

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

$m$  : masse de l'adsorbant (solide) ( $g$ )

$V$  : le volume de la solution ( $cm^3$ )

#### **IV.4 Procédés d'oxydations avancés (POA)**

Comme il a été mentionné précédemment, le traitement par les méthodes conventionnelles consiste à déplacer les polluants d'une phase vers une autre. De plus, le traitement des effluents chargés en colorants par les voies biologiques est devenu inefficace à cause de la toxicité et la stabilité chimique des colorants. La mise en œuvre des procédés capables de minéraliser ces molécules polluantes s'avère nécessaire.

Les techniques d'oxydation avancée «POA» sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles sont des méthodes destructives capables d'oxyder ou de minéraliser les polluants réfractaires tels que les colorants à température et pression ambiante. Dans les meilleurs cas, la minéralisation est complète où le polluant organique est transformé en  $CO_2$ ,  $H_2O$  et acides minéraux correspondants. Les POA sont définis par Glaze et *al.* [46] comme étant des « *procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ». Leur principe est basé sur la formation in situ d'entités radicalaires très réactives et dotées d'un pouvoir oxydant fort. Parmi ces espèces, les radicaux hydroxyles  $HO^\bullet$  qui présentent plusieurs avantages par rapport à d'autres oxydants en particulier par sa non sélectivité et par un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que  $Cl_2$ ,  $ClO_2$  ou  $O_3$  (Tableau IV.1) [5, 47]. Les réactions des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques sont très rapides dont leurs constantes de vitesse sont comprises entre  $10^6$  et  $10^9 M^{-1}.s^{-1}$  [48].

**Tableau IV.1** Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [7].

Réaction rédox	E° (V/ENH)
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{HO}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}^-$	2.33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,19

Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Les principales voies de production de ces entités sont :

- Procédés non photochimiques : ozonation, péroxonation, ultrasons et Fenton.
- Procédés photochimiques homogènes : photolyse directe, photolyse de l'ozone, photolyse du peroxyde d'hydrogène, photolyse du péroxonation et photo-Fenton.
- Procédés électrochimique : directes et indirectes.
- Procédés photochimiques hétérogènes : photocatalyse hétérogène.

#### **IV.4.1 Procédés non photochimiques**

##### **IV.4.1.1 Ozonation(O<sub>3</sub>)**

Grâce à ses excellentes qualités de désinfection et d'oxydation, l'ozone (O<sub>3</sub>) est énormément utilisé pour le traitement de l'eau potable. L'ozone peut être utilisé pour différents objectifs dans les systèmes de traitement, tels que pour une pré-oxydation, une oxydation des polluants organique ou une désinfection finale. Le réactif ozone peut dégrader:

- Les composés toxiques tels que les cyanures et les phénols.

- Les colorants organiques naturels (acides humiques, tanins, lignines...) et synthétiques présentent dans l'eau.
- Il réagit de manière sélective avec les composés organiques, et il les transforme en matières plus faciles à décomposer par traitement biologiques ultérieurs.

L'ozone peut réagir selon deux voies: La voie directe où la molécule d'ozone est capable de réagir avec la matière organique dissoute par attaque électrophile ou nucléophile (rarement) très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques. La voie indirecte où des radicaux libres sont produites par action d'ozone sur la molécule d'eau ou les hydroxydes [49]. Ces deux mécanismes sont simultanés. Le traitement des rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer par ce procédé [50], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs sont assez rapidement.

Il est à noter que la minéralisation totale n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone. Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel [51,52]. La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau (environ 0,1 mM à 297 K) [50, 53,54].

#### **IV.4.1.2 Péroxonation ( $O_3/H_2O_2$ )**

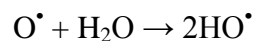
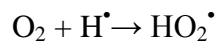
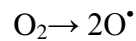
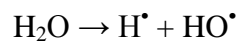
La dégradation par ozonation peut être améliorée par l'ajout d'un autre oxydant puissant qui est le peroxyde d'hydrogène capable de générer davantage des radicaux hydroxyles. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation suivante:



Ce procédé est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de l'ozone. L'efficacité du procédé dépend de nombreux paramètres tels que la température, le pH de la solution, les réactions parasites consommant les radicaux HO<sup>•</sup> et le type du polluant [55]. En revanche, l'ozonation et la péroxonation présentent l'avantage par rapport aux autres procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent [56].

#### *IV.4.1.3 Sonolyse*

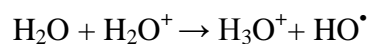
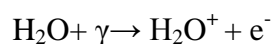
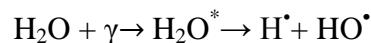
La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, c'est-à-dire entre les domaines des sons audibles (16 Hz-16 kHz) et des hypersons. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence supérieure à 20 MHz conduit à la formation de bulles de cavitation [57]. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température (3000 à 5000 K) et de pression (500 à 1000 atm) qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ , ...etc selon les réactions ci-après :



La dégradation par la sonolyse dépend de la fréquence des ultrasons et de la structure moléculaire du polluant. Ce procédé peut être amélioré pour minéraliser les composés organiques les plus résistants à l'oxydation par l'introduction des catalyseurs tels que le peroxyde d'hydrogène, utilisation des semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) ou le couplage avec l'irradiation UV/solaire.

#### *IV.4.1.4 Radiolyse*

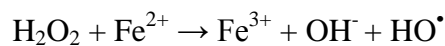
L'utilisation des radiations gamma ( $\gamma$ ) pour traiter les eaux contaminées est parmi les technologies innovantes des procédés d'oxydation avancés. Les rayonnements ionisants se propagent dans le milieu aqueux et provoquent la dissociation de la molécule d'eau en  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{HO}^\bullet$  selon les réactions suivantes [58]:



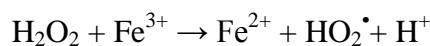
Le rayonnement gamma est émis soit par le  $^{60}\text{Co}$ , soit par le  $^{137}\text{Cs}$ . Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [59]. La formation des radicaux hydroxyles peut être améliorée par l'addition d'ozone ou le peroxyde d'hydrogène ou les deux.

#### **IV.4.1.5 Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Fenton décrivit à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [60]. La réaction de Fenton consiste à mélanger le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  à l'ombre. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [80] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [61]:



Le fer ferrique peut être réagi avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques:

- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation réagissent très rapidement.
- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- les produits finaux ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Ce procédé est attractive car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation d'une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques en solution aqueuse [62-67]. Il permet de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement qui précède la biodégradation [68].

Malgré sa mise en œuvre relativement simple, ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs tels que:

- La réaction Fenton nécessite un milieu acide (pH voisin de 3).
- La formation des radicaux hydroxyles dépend étroitement du rapport molaire  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (généralement 0,5).
- La réaction de régénération de fer ferreux est très lente par rapport la réaction initiale qui consomme rapidement ces cations.
- A la fin du traitement, le milieu acide doit être neutralisé (ajout d'une base) pour précipiter le fer, ce qui peut alourdir les coûts de traitement.
- La formation de boues sous forme d'hydroxyde ferrique, ce qui nécessite une étape de séparation par décantation ou filtration.

#### **IV.4.2 Procédés électrochimiques**

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Ils permettent de réduire les quantités des réactifs chimiques en produisant les oxydants dans le milieu par voie électrochimique. Dans ce mode de traitement, on distingue deux catégories : l'électrochimie directe (oxydation anodique) et l'électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

##### ***IV.4.2.1 Electrochimie directe (oxydation anodique)***

Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles dans la solution à traiter par oxydation anodique de molécules d'eau à la surface d'une électrode [7].



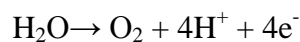
La dépollution de la plupart de solutions contenant des composés aromatiques sont lentement dégradés lorsqu'on utilise des anodes comme le Pt [69],  $\text{PbO}_2$  [70],  $\text{PbO}_2$  dopé [71],  $\text{SnO}_2$  dopé [72] et  $\text{IrO}_2$  [73], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Gherardini et *al.* [74] ont trouvé que le 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétique, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés lorsqu'on utilise une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore (BDD pour « borondopeddiamond »).

Plusieurs facteurs peuvent affecter le processus d'oxydation anodique tels que : la température, le courant, la configuration des électrodes et leur composition.

#### IV.4.2.2 Electrochimie indirecte (Electro-Fenton)

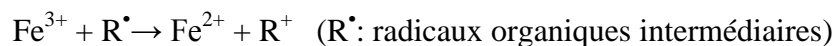
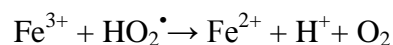
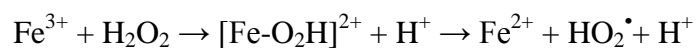
La réaction Fenton nécessite une présence permanente en réactifs  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  pour avoir la minéralisation des polluants organique. Cependant, la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique est très lente et incomplète ainsi que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant instable (auto-décomposition à forte concentration). Pour accroître l'efficacité du procédé Fenton et limiter les apports de réactif chimiques plusieurs équipes de recherche ont suggéré de régénérer électro chimiquement les ions ferreux par réduction du fer ferrique et de produire dans la solution du peroxyde d'hydrogène.

La formation en continue du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est assurée par réduction de l'oxygène moléculaire sur une cathode de : graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène [5]. La réaction anodique consiste à oxyder la molécule d'eau en oxygène moléculaire.



Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  formé réagit avec les ions ferreux présents dans la solution pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction Fenton. Ce système est appelé « Electro-Fenton ».

Les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  générés par cette réaction peuvent se réduire en  $\text{Fe}^{2+}$  par différents procédés [75] :



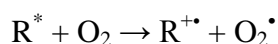
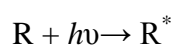
De nombreuses études ont montré l'efficacité du procédé électrochimique d'oxydation indirecte à éliminer ou minéraliser les polluants toxiques et persistants aux procédés biologiques et/ou physicochimiques (pesticides, herbicides, chlorophénols, colorants, antibiotiques, etc.) [76-80]. Le couplage du procédé Electro-Fenton avec l'irradiation UV permet d'accélérer la vitesse de dégradation des molécules polluantes par la régénération des ions ferreux par la photolyse du  $\text{Fe}^{3+}$  [67].

#### **IV.4.3 Procédés photochimiques homogènes**

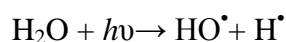
La génération des radicaux hydroxyles par les procédés photochimiques nécessite une source d'irradiation soit artificiel (rayon UV) soit gratuite (les rayons solaire). Les méthodes les plus utilisées en POA photochimiques en phase homogène sont décrites ci-après.

##### ***IV.4.3.1 Photolyse directe***

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière (composé organique : R). Cette dernière peut être dissociée par excitation sous les rayons UV (< 250 nm).



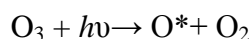
De même, l'eau à l'état liquide peut absorber le rayonnement UV avec des longueurs d'onde inférieure à 185 nm pour former le radical hydroxyle selon l'équation suivantes :



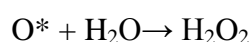
Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance.

##### ***IV.4.3.2 Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>)***

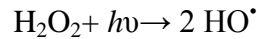
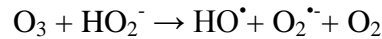
La photo ozonation est un procédé utilisé depuis les années 1970 dont le but est toujours formé davantage des radicaux hydroxyles. La photolyse de l'ozone induite par la lumière ( $\lambda=254$  nm) donne un atome d'oxygène excité.



Ensuite celui-ci réagit avec la molécule d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène :



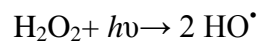
A la fin, les radicaux hydroxyles peuvent être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de  $\text{HO}_2^-$ , soit par photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  soit par la réaction directe entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.



Ce couplage (UV/ $\text{O}_3$ ) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides [81], les herbicides [82] et les colorants [83]. En revanche, l'utilisation de ce procédé reste limitée à cause du prix élevé de l'ozone et de son inefficacité dans la décontamination des effluents possédant une turbidité élevée.

#### ***IV.4.3.3 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )***

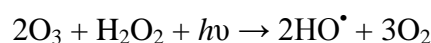
Le couple UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  a été employé la première fois par Koubeck (1975), pour la désintoxication de l'eau. La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière aux longueurs d'onde plus basses comprise entre 210 et 240 nm conduisant à la formation de radicaux hydroxyles par scission homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires.



La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la présence de consommateurs de radicaux ( $\text{H}_2\text{O}_2$  lui-même en forte concentration) [84].

#### ***IV.4.3.4 Photolyse du péroxonation (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )***

Le couplage du peroxyde d'hydrogène avec la photo ozonation accélère la décomposition de l'ozone, ce qui résulte une augmentation de la formation des radicaux hydroxyles. L'équation globale de ce procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  peut être écrite comme suit:

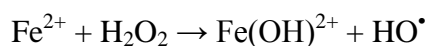
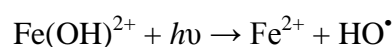
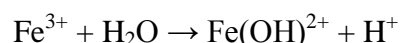


Mandavgane et al. [85] ont étudié la dégradation de l'acide salicylique par différents procédés: photopéroxonation (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ), photo-fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) photo

peroxydation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et photolyse (UV). Les auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

#### **IV.4.3.5 Photo-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

La dégradation des composés organiques par ce procédé est basée sur la réaction Fenton couplée avec l'irradiation. Cette source lumineuse ( $\lambda = 254$ ) permet, d'une part la réduction des ions Fe<sup>3+</sup> (présentent dans la solution sous la forme Fe(OH)<sup>2+</sup>) et d'autre de catalyser la réaction Fenton par la production davantage radicaux hydroxyles.



Le traitement par photo-Fenton a été appliqué avec succès pour traiter une large variété de contaminants, y compris, les colorants [86-89], les phénols [90-93], les pesticides [94-96], les polluants pharmaceutiques [97-99] et les bactéries [100-102]. L'efficacité de la dégradation par ce procédé peut être améliorée par d'autres couplages tels que l'électro-Fenton, photo-électro-Fenton et sono-électro-Fenton.

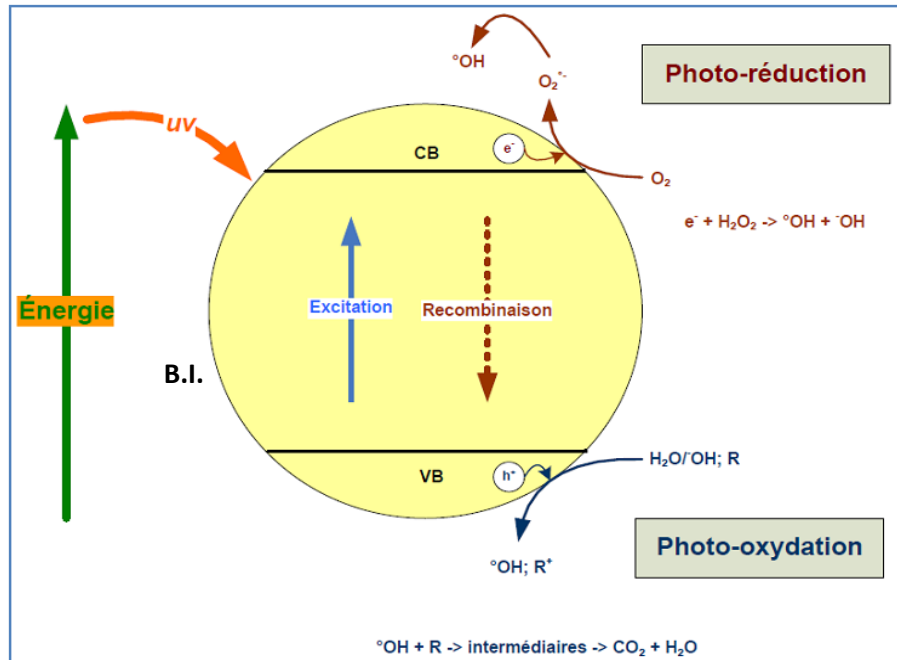
### **IV.5 Procédés photochimiques hétérogènes: Photocatalyse hétérogène**

Les techniques présentées précédemment permettent de fabriquer des radicaux OH<sup>•</sup> mais elles présentent plusieurs inconvénients tels que : l'utilisation de réactifs, la production de résidus et la forte consommation d'énergie. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique qui présente plus d'avantages et capables de minéraliser divers polluants comme la photocatalyse hétérogène. Cette technique associe la source lumineuse avec un photocatalyseur solide (semi-conducteur). Elle est détaillée dans cette partie et elle sera appliquée pour la dégradation des colorants cationiques dans la partie expérimentale.

#### **IV.5.1 Principe de la photocatalyse**

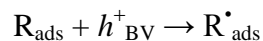
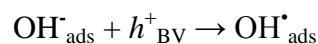
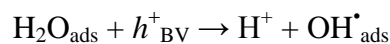
La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur (SC), de photons d'énergie égale ou supérieure à sa largeur de la bande interdite (E<sub>c</sub>-E<sub>v</sub>), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (E<sub>v</sub>), à la bande de conduction

(Ec) (figure IV.3). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes »,  $h^+$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé [103].

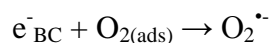


**Figure IV.3** Excitation d'une particule de semi-conducteur sous l'effet d'irradiation (d'après Fujishima et al. [104] et Malati [105]).

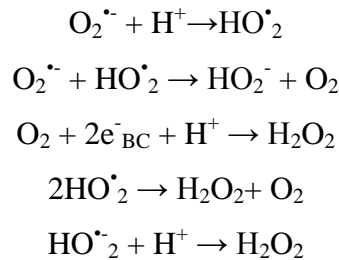
L'entité oxydante (trous  $h^+$ ) réagit avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions hydroxydes ( $OH^-$ ) adsorbés et des produits organiques (R) eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions produisent des radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  [106]:



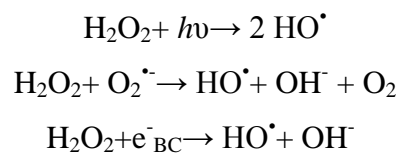
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire  $O_2^{\bullet-}$  [107]:



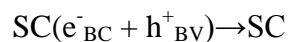
L'ion superoxyde  $O_2^{\cdot-}$  peut par la suite entraîner une série de réaction produisant davantage des espèces radicalaires, comme il est montré sur les réactions suivantes :



La présence du 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.



Certain auteurs ont étudiés l'ajout des accepteurs d'électrons dans le milieu réactionnel tel que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) [108,109], le persulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) [109] et le bromate de potassium ( $KBrO_3$ ) [109] afin d'inhiber la réaction de recombinaison. Ces travaux ont montrés que le taux de la photodégradation est augmenté sensiblement. Cela est dû à :

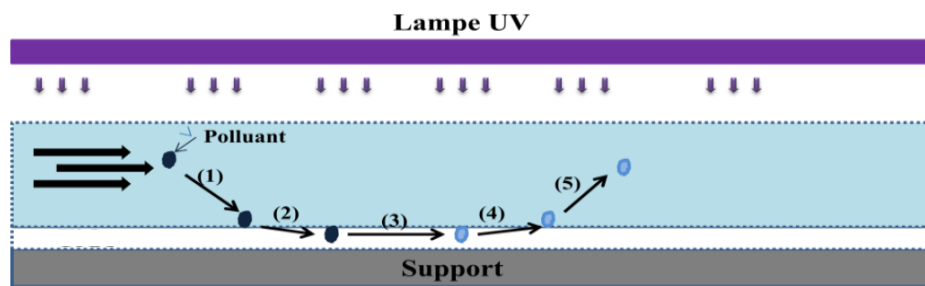
- Inhibition de la recombinaison du couple  $h^+/e^-$
- Augmentation de la concentration des radicaux  $HO^{\cdot}$
- Formation des nouveaux radicaux ( $SO_4^{\cdot-}$ ) à caractère oxydant susceptibles à contribuer dans la photodégradation des composés organiques.

#### **IV.5.2 Mécanisme de la dégradation photocatalytique**

La réaction de dégradation par la photocatalyse hétérogène peut être décomposée en cinq étapes consécutives (Figure IV.4) qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation. Ces cinq étapes sont [110]:

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



**Figure IV.4** Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.

### IV.5.3 Photocatalyseurs

Le catalyseur utilisé dans le procédé de dégradation par photocatalyse hétérogène est un oxyde métallique semi-conducteur possède une bande d'énergie interdite (Gap) entre sa bande de conduction et de valence égale à  $h\nu_0$ . L'excitation de ce dernier nécessite l'absorption d'un photon  $h\nu$  supérieur à  $h\nu_0$  [111-114].

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  [115-121]. Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [122]. Plusieurs auteurs ont trouvé

une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO<sub>2</sub> [123-125]. Le Tableau IV.2 les semi-conducteurs les plus utilisés dans cette technique ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

**Tableau IV.2** Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [126].

<b>Semi-conducteur</b>	<b>Gap (eV)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>
TiO <sub>2</sub> anatase	3,23	384
TiO <sub>2</sub> rutile	3,02	411
ZnO	3,20	388
SnO <sub>2</sub>	3,90	318
WO <sub>3</sub>	2,80	443
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	564
CdO	2,1	591
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	376
ZnS	3,7	335
CdS	2,5	497
GaP	2,3	540
CdSe	1,7	730

Récemment, les phases HDL calcinées ont été exploitées dans la photocatalyse hétérogène. Le traitement thermique des HDL produit des oxydes métalliques mixtes capables d'être excités sous les rayonnements UV ou Visible. De nombreuses études ont démontrées l'amélioration du rendement de la photodégradation des composés organiques en utilisant les HDL calcinés [127-130].

#### **IV.5.4 Application de la photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène a trouvée plusieurs applications dans le domaine environnemental : la décontamination des eaux et la purification de l'air intérieur et extérieur. Les études de laboratoire ont montré la capacité de cette technique à dégrader un très grand nombre de composés de façon à obtenir comme produits finaux principaux : le gaz carbonique, l'eau et le diazote ou les nitrates [131].

En solution aqueuse, plusieurs composés organiques biorécalcitrants ont été oxydés tel que : les pesticides, les composés phénoliques, les colorants,...etc. La photocatalyse a été utilisée également pour éliminer les oxydes d'azote atmosphériques (NOx) afin d'éviter les précipitations acides [132,133], l'élimination des odeurs [134-137], les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) [138-141].

#### **IV.5.5 Paramètres affectant la photocatalyse hétérogène**

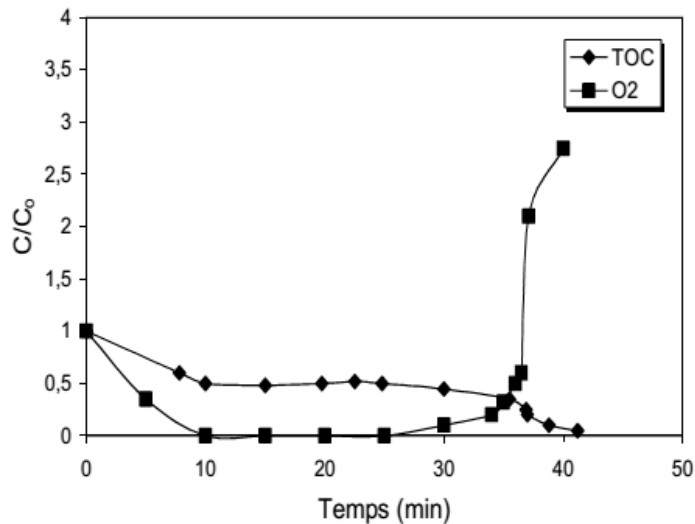
Plusieurs paramètres affectent le taux de réaction photocatalytique. Ces facteurs peuvent être divisés en deux catégories: les paramètres opératoires ou extrinsèques ( le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, .....etc) et les paramètres liés au photocatalyseur ou intrinsèque (surface spécifique, gap et taille des cristallites) [113,142, 143].

##### ***IV.5.5.1 Influence d'accepteurs d'électrons ( $O_2$ , $H_2O_2$ ,...)***

Dans la réaction photocatalytique, 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 des radicaux hydroxyles et par conséquent d'améliorer le taux de la photodégradation.

Différents accepteurs d'électron ont été utilisés dans ce type de traitement, parmi lesquels :  $S_2O_8^{2-}$ ,  $BrO_3^-$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , ...etc [144].

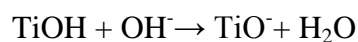
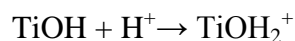
En prenant un exemple qui étudie l'influence de la concentration en oxygène sur la réaction de dégradation exprimée en carbone organique totale « COT » (Figure IV.5). Lorsque tout l'oxygène a été consommé, le taux de la photo minéralisation reste pratiquement constant. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre.



**Figure IV. 5** Effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique d'un composé organique [145].

#### IV.5.5.2 Influence du pH

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du semi-conducteur ainsi que la taille des agrégats [91]. Selon le pH du milieu, la surface du photocatalyseur 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 le  $TiO_2$  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 ( $pH < 6,8$ ) par contre en milieu alcalin, elle est chargée négativement ( $pH > 6,8$ ).



Guillard et al. [146] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique 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  $TiO_2$ . Contrairement, 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.

#### IV.5.5.3 Influence de l'intensité d'irradiations

Plusieurs auteurs ont étudiés l'effet du flux lumineux sur la vitesse photocatalytique [147-150] et ils ont montrés l'existence de cas (Figure IV.6):

- 1- Pour un flux lumineux inférieur à  $200 \text{ W/m}^2$ , 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 photocatalytique devient indépendante de l'intensité lumineuse ( $V = k I^{0,0}$ ).

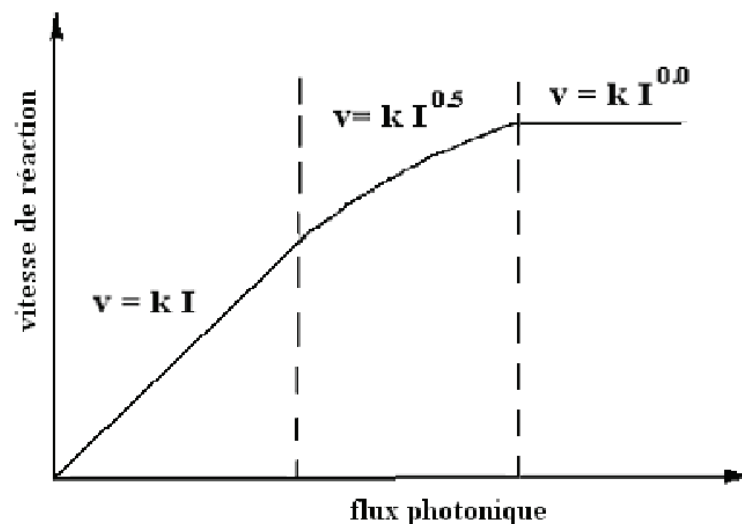


Figure IV.6 Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique[151].

#### IV.5.5.4 Influence de la dose en 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  $\text{TiO}_2$ . 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 [148, 152].

#### *IV.5.5.5 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 [153].

#### *IV.5.5.6 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 [154] 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 [155]:

- L'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir (monocouche, surface homogène, aucunes interactions entre les molécules adsorbés).
- 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 :

$$V = \frac{-dC}{dt} = K_{L-H} \theta = \frac{K_{L-H} K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

Avec:

$\theta$ : 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 permette de calculer les constantes du modèle L-H et elle est représentée par l'expression ci-après :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{K_{L-H}}$$

$V_0$  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 de la pente la constante  $K_{ads}$  [112,142].

## Références

- [1] R. Extremera, I. Pavlovic, M. R. Pérez, C. Barriga, Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye, *Chem. Eng. J.*, 213 (2012) 392–400.
- [2] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Appl. Microb. Biotech.* 56 (2001) 81–87.
- [3] A. K. Mittal, S. K. Gupta, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (1996) 81–87.
- [4] Y. Wong, Y. Szeto, W. Cheung, G. McKay, Adsorption of acid dyes on chitosan – equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.* 39 (2004) 693–702.
- [5] M. C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat (2004), Université de Marne-La-Vallée, France.
- [6] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 85–94.
- [7] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat (2004), Université de Marne-La-Vallée.
- [8] J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, thèse doctorat (1998), University Kingston, Ontario, Canada March.
- [9] C. Yatome, T. Ogawa, K. Itosh, A. Sugigama, E. Idaka, Degradation of azo dyes by cell-free extract from *Aeromonas hydrophila* var. 24B, *Society of dyes and colourists* 103 (1987) 395-398.
- [10] O. Kebiche, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER, Thèse de Magistère (1996), Université de Constantine, Algérie.
- [11] U. Pagga, K. Taeger, Development of a methode for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Wat. Res.* 28 (1994) 1051 – 1057.
- [12] R. K. Sani, U.C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *kurthia* sp, *Enzyme and microbial Tech.*. 24 (1999) 433 – 437.

- [13] E. Weber, N.L. Wolfe, Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems, *Environ. Toxicol. Chem.* 6 (1987) 911-920.
- [14] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, Microbial decolourisation of reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA* 21 (1995) 61-69.
- [15] V. M. Correia, T. Stephenson, S. J. Judd Simon, Characterization of textile wastewaters-a review, *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.
- [16] W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., (1992) p. 1-10
- [17] M.Naciri Bennani, D.Tichit, D.Tichit, F. Figuras, S. Abouarnadasse, Synthèse et caractérisation d'hydrotalcite Mg-Al. Application à l'aldolisation de l'acétone, *Journal de Chimie Physique* 96 (1999) 498-509.
- [18] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions, *Dyes and Pigments* 36 (1998) 313 – 322.
- [19] P. Odair Ferreira, L. Oswaldo Alves, X. Daniel Gouveia, G. F. Antonio Souza, J. A. C. de Paiva, J. M. Filhob, Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3058–3069.
- [20] O. Baghriche, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's ) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo ) en solution aqueuse, *Mémoire de Magister* (2005), Université de Constantine, Algérie.
- [21] F. Perineau, J. Molinier, A. Gazet, Adsorption de colorants ioniques sur le déchet lainier de carbonisage, *Wat Res.* 17 (1983) 559-567.
- [22] V. Golob, A. Ojstresk, Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, *Dyes Pigments* 64 (2005) 57-61.
- [23] P.C Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and creuse form the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *J. Chem. Tech. Biotech.* 72 (1998) 289-302.
- [24] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [25] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes, *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.

- [26] C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, (1996) 401-1087.
- [27] B. Ahling K. Wiberger, Incineration of Pesticides Containing Phosphorus, J. Environ. Qual. 8 (1979) 12-13.
- [28] D.R. Lide, Handbook Of Chemistry And Physics, CRC Press, 72<sup>ème</sup> Edition (1991-1992).
- [29] A. Mohanty, in: Proc. Pira Int. Conf., Miami, FL, February 22–24, 2005.
- [30] F. Boukraa Djellal Saiah, Traitement des eaux de rejets par adsorption de colorants organiques sur des argiles anioniques type HDLs et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés, Thèse de Doctorat (2010), Université d'Oran, Algérie.
- [31] V. Aléxéev, Analyse quantitative, Edition mir, Moscou, 3<sup>ème</sup> Edition revu. Moscou (1980).
- [32] Y. Fu, R.S. Hansen, F. E. Bartell, Thermodynamics of Adsorption from Solutions. I. The Molality and Activity "Co-efficient of Adsorbed Layers, J. phys. chem. 52 (1948) 374-386.
- [33] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1 (2010).
- [34] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de Doctorat (2008), Université d'Agadir, Maroc
- [35] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York, 1985.
- [36] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transpor, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [37] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [38] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A. M. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto, phosphoric acid modified rice husk, IOSR J. Appl. Chem. 3 (2012) 38-45.
- [39] T.N. Webber, R. K. Chakravarti, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, J.Am.Inst.Chem.Eng. 20 (1974) 228-238.

- [40] N.D. Hutson, R.T. Yang, Adsorption, *J. Colloid Interf Sci.* (2000), 189.
- [41] M. Bouraada, SYNTHESE, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse Doctorat (2008), Université de Mostaganem, Algérie.
- [42] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [43] F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy Fuels* 12 (1998) 1100–1107.
- [44] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar* 16 (1998) 1-39.
- [45] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [46] W. Glaze, D. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335-342.
- [47] M. Lapertot, A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process, These de Doctorat (2006), University of Dijon.
- [48] M. Czaplicka, Photo-degradation of chlorophenol in aqueous solution: review, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 45-59.
- [49] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, *Wat. Res.* 34 (2000) 366-377.
- [50] N.H. Ince, G. Tezcanli, Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and pigments* 49 (2001) 145-153.
- [51] M. Tzitzis, D.V. Vayenas, G. Lyberatos, Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Wat. Sci. Tech.* 29 (1994) 151-160.
- [52] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent, *Wat. Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- [53] F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I., *Dyes and pigments* 60 (2004) 1-7.
- [54] D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, (Ed.79), Cleveland (OH): Chemical Rubber Co. (1999) 8-86.

- [55] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 33-50.
- [56] A. Dirany, Etude cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxiciline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieu aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de Doctorat (2010), Ecole Doctorale : SIE.
- [57] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics* 25 (1987) 6-16.
- [58] Y. G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial and Eng. Chem. Research* 40 (2001) 4681-4715.
- [59] G. Louit, Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO•. Thèse de Doctorat (2005), Université de Paris-Sud, France.
- [60] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion, *J. Chem Soc.* 65 (1984) 899-910.
- [61] T. G. Le, J. De Laat, B. Legube, Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.* 38 (2004) 2384-2394.
- [62] J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1994) 1389-1383.
- [63] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 99 (1996) 57-66.
- [64] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Wat. Res.* 35 (2001) 1338-1343.
- [65] J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A. Peres, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.
- [66] V. Kavitha, K. Palanivelu, degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 170 (2005) 83-95.
- [67] A. Goi, M. Trapido, Hydrogen peroxide photolysis, Fenton, reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study, *Chemos.* 46 (2002) 913-922.

- [68] A. Bentouami, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées, Thèse de Doctorat, Université d'Oran, Algérie.
- [69] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, De Battisti A. Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. II: Role of active chlorine mediation, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 592-596.
- [70] J. D. Rodgers, W. Jedral, N. J. Bunce, Electrochemical oxidation of chlorinated phenols, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1453-1457.
- [71] J. Feng, L.L. Houk, D. C. Johnson, S. N. Lowery, J. J. Carey, Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3626-3631.
- [72] A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 147-151.
- [73] C. Comninellis, A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.
- [74] L. Gherardini, P. A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis, N. Vatistas, Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 78-82.
- [75] R. G. Zepp, B. C. Faust, J. Hoihne, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron(II) with hydrogen peroxyde : the photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 313-319.
- [76] A. Dirany, I. Siras, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemos.* 81 (2010) 594-602.
- [77] S. Raghu, C.W. Lee, S. Chellammal, S. Palanichamy, C.A. Basha, Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents – A comparative approach, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 748-754.
- [78] H. Wang, J.L. Wang, The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 44-50.
- [79] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahi, F.I. Podvorica, K.E. Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127-135.
- [80] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the

- electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemos.* 73 (2008) 1550-1556.
- [81] J. De Laat, M. Doré, H. Suty, Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction, *J. Wat. Sci.* 8 (1995) 23-42.
- [82] F.J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, T. Gonzalez, Degradation By Ozone and UV Radiation of the Herbicide Cyanazine, *Ozone: Sci. Eng.* 16 (1994) 213-234.
- [83] H.Y. Shu, M.C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 25-31.
- [84] A. Hong, M.E. Zappi, C.H. Kuo, D.O. Hill, Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes, *ASCE J. Environ. Eng.* 122 (1996) 58-62.
- [85] S.A. Mandavgane, M.K.N. Yenkie, Dgradation of salicylic acid by UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, photo-Fenton processes, *RASAYAN J. Chem.* 4 (2011) 640-647.
- [86] Y. Li, Y. Lu, X. Zhu, Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron, *J. Hazard. Mater.* 132 (2006) 196-201.
- [87] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 305-310.
- [88] Q. Chen, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, Z. Dang, Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 901-908.
- [89] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269 (2011) 1-16.
- [90] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A.R. Fernandez-Alba, Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (2003) 71-78.
- [91] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere* 55 (2004) 1235-1243.
- [92] Y.H. Huang, Y.J. Huang, H.C. Tsai, H.T. Chen, Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 699-704.

- [93] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 1-9.
- [94] M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Wat. Research* 40 (2006) 1086-1094.
- [95] M. M. Ballesteros Martínez, J.A. Sánchez Pérez, J.L. Casas López, I. Oller, S. Malato Rodríguez, Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation, *Wat. Research* 43 (2009) 653-660.
- [96] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, *Solar Energy* 75 (2003) 329-336.
- [97] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Wat. Research* 43 (2009) 661-668.
- [98] M. Pérez-Moya, M. Graells, G. Castells, J. Amigo, E. Ortega, G. Buhigas, L.M. Pérez, H.D. Mansilla, Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process, *Wat. Research* 44 (2010) 2533-2540.
- [99] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1476-1481.
- [100] A. Moncayo-Lasso, R.A. Torres-Palma, J. Kiwi, N. Benítez, C. Pulgarin, Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 577-583.
- [101] A. Moncayo-Lasso, J. Sanabria, C. Pulgarin, N. Benítez, Simultaneous *E. coli* inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water, *Chemos.* 77 (2009) 296-300.
- [102] D. Spuhler, J. Andrés Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, The effect of  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$  and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 126-141.

- [103] I. Ben Assaker, *synthese electrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires - Application aux biocapteurs*, Thèse de Doctorat (2009), Université d'Evry Val d'Essonne, France.
- [104] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, fundamentals and applications*, 1 Eds, BKC, Inc.: Tokyo, (1999), 176.
- [105] M. A. Malati, *The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water*, *Environ. Tech.* 16 (1995) 1093-1099.
- [106] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets*, *Wat. Research* 35 (2001) 1022-1028.
- [107] M. Trillas, J. Peral, X. Donèch, *Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO<sub>2</sub> in a follow system*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 237-242.
- [108] J. Fernandez, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H. M. Mansilla, *Orange II photocatalysis on immobilized TiO<sub>2</sub>, Effect of the pH en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 205-211.
- [109] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>/UV process*, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 133-142.
- [110] S. Guenais, *Contribution de la catalyse hétérogène dénitrants d'effluents radioactifs par l'acide formique (aspects mécanistiques)*, thèse de Doctorat (2001), Université de France.
- [111] L. P. Yang, Z. Y. Liu, *Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy*, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 882–889.
- [112] R. Huchon, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteur pilote*, Thèse de Doctorat (2006), Université Claude Bernard – Lyon, France.
- [113] F. Fdil, *Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales*, thèse de doctorat (2004), Université de Marne-La-Vallée, France.
- [114] Y. Chaplins, *Oxydation photocatalytique des composés organique volatils*, Thèse de Doctorat (2000), Université de Montréal, Canada.
- [115] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, *Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203.

- [116] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering: B* 150 (2008) 116-120.
- [117] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline WO<sub>3</sub> and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1980-1984.
- [118] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis today* 54 (1999) 353-367.
- [119] T. Kanki, H. Yoneda, N. Sano, A. Toyada, C. Nagai, Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase, *Separation and Purif. Tech.* 34 (2004) 43-50.
- [120] I. Poullos, M. Kositzi, A. Kouras, Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 115 (1998) 175-183.
- [121] Y. Bessekhoud, D. Robert, J-V. Weber, Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions, *Catal. Today* 101 (2005) 315-321.
- [122] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).
- [123] S. P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO, *J. Environ. Bio.* 31 (2010) 247-249.
- [124] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts, *J. Environ. Sci. and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [125] J.-M. Herrmann, M.-N.I. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *J. Photochem.* 22 (1983) 333-343.
- [126] S. Malato, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. 1999.
- [127] K. Morimoto, K.i Tamura, N. Iyi, J. Ye, H. Yamada, Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides, *J. Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 1037-1045.

- [128] L. Mohapatra, K.M. Parida, Zn–Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology* 91 (2012) 73–80.
- [129] D. Carriazo, M. del Arco, E. García-López, G. Marcib, C. Martín, L. Palmisanob, V. Rives a, Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime, *J.Molecular Catalysis A: Chem.* 342–343 (2011) 83–90.
- [130] A. Mantilla, F. Tzompantzib, J. L. Fernandez, J.A.I. Diaz Gongoraa, G. Mendoza, R. Gomez, Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts, *Catalysis Today* 148 (2009) 119–123.
- [131] S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, *Mémoire de Magister* (2007), Université de Constantine, Algérie.
- [132] T. Ibusuki, K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *J. Molecular Catal.* 88 (1994) 93-102.
- [133] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5789-5794.
- [134] P. Yaron, Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 448-460.
- [109] D.F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 405-411.
- [135] O. d'Hennezel, D.F. Ollis, Trichloroethylene-Promoted Photocatalytic Oxidation of Air Contaminants, *J. Catal.* 167 (1997) 118-126.
- [136] M.L. Sauer, M.A. Hale, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 88 (1995) 169-178.
- [137] J. Peral, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *Journal of Catalysis* 136 (1992) 554-565.
- [138] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating, *J. Molecular Catalysis A: Chem.* 244 (2006) 160-167.

- [139] S.S. Madaeni, N. Ghaemi, Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO<sub>2</sub> particles under UV irradiation, *J. Membrane Sci.* 303 (2007) 221-233.
- [140] X. Ding, S. Zhou, L. Wu, G. Gu, J. Yang, Formation of supra-amphiphilic self-cleaning surface through sun-illumination of titania-based nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Tech.* 205 (2010) 2554-2561.
- [141] J. Rathouský, V. Kalousek, M. Koláa J. Jirkovský, P. Barták, A study into the self-cleaning surface properties-The photocatalytic decomposition of oleic acid, *Catal. Tod.* 161 (2011) 202-208.
- [142] D. Beydoun, Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems, Thèse de Doctorat (2000), University of new South Wales, Australie.
- [143] N. Hadj Salah, M. Bouhelassa, S. Bekkouche, A. Boultif, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination* 166 (2004) 347-354.
- [144] M. Muruganandham, M. Swaminthan, TiO<sub>2</sub>-UV photocatalytic oxidation of reactive yellow 14: Effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 135 (2004) 78-86.
- [145] S. Malato, Solar detoxification, Chapitre 4, Edition de l'UNESCO, (2002), Spain.
- [146] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 27-36.
- [147] Y. Inel, A. Okte, Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO<sub>2</sub> photogeneration, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 96 (1996) 175-180.
- [148] M. A. Hasnat, M. M. Uddin, A. J. F. Samed, S. S. Alama, S. Hossain, Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 471-477.
- [149] J-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today* 24 (1999) 157-164.
- [150] D.F. Ollis, Kinetics of liquid phase photocatalysed reactions: an illuminating approach. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2439-2444.
- [151] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [152] Y. Wang, Local field effect in small semiconductor clusters and particles, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1119-1124.

- [153] M. Kaneko, Okura, I. Photocatalysis, Science and Technology; Kodansha Ltd and Springer: Tokyo and New York, (2002).
- [154] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, Environ. Sci. Tech. 19 (1985) 480-484.
- [155] S. Chergui Bouterfa, R. Ailloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et application, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Telemcen (2007) 163-170.

**CHAPITRE V :**  
**APPLICATION DES MATERIAUX PREPARES A**  
**L'ELIMINATION DES COLORANTS**  
**ANIONIQUES**

## CHAPITRE V

# APPLICATION DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS A L'ÉLIMINATION DES COLORANTS ANIONIQUES

### V.1 Introduction

L'utilisation abusive des colorants synthétiques dans les différents secteurs de teintures génère une pollution importante en eaux résiduaires fortement chargés en colorants. Ces composés ont une structure organique complexe, stable et résistante à la dégradation microbienne et solaire. Leur élimination constitue une préoccupation majeure des environmentalistes qui cherchent à trouver des méthodes de traitement appropriées afin de remédier ou de limiter les effets nuisibles de ces substances. Parmi ces méthodes, l'adsorption est une technique largement utilisée pour éliminer des colorants de différentes classes en utilisant des adsorbants de faible coût.

Ce chapitre présente une étude comparative sur l'élimination de deux colorants anioniques, carmin indigo et le vert Bezanyl-F2B, par les argiles anioniques synthétisées.

### V.2 Matériaux et méthodes

Le premier colorant étudié est le carmin indigo (CI) qui est un composé organique synthétique soluble dans l'eau. Le CI est utilisé dans l'industrie textile, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses)...etc [1]. Toutefois, le carmin indigo est considéré parmi les colorants indigoïdes hautement toxique [2]. Il provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [3-5]. Il peut causer une irritation des voies respiratoires dont les symptômes sont la toux et l'essoufflement [6]. Il a été rapporté également que ce colorant provoque une hypertension artérielle sévère et peut causer le cancer [7].

Propriétés physiques et chimique du carmin indigo :

Formule brute :  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$

Nom chimique: 3,3'-dioxo-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']-bi-indolylidene-5,5'-disulfonic acid disodium.

Masse molaire : 466,35 g / mol

Odeur : inodore

Solubilité dans l'eau : 10 g/l

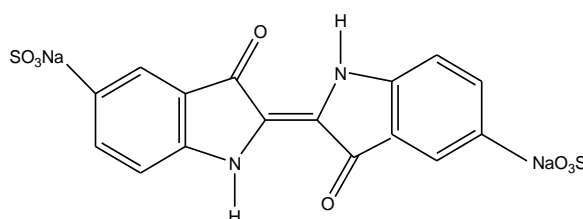


Figure V.1 Structure développée du carmin indigo.

Le deuxième colorant anionique est fourni par l'entreprise SOITEX de Tlemcen – Algerie. Ce colorant est commercialisé par l'entreprise CIBA (Zurich Switzerland) sous une appellation codé: vert Bezanyl-F2B (F2B). Il est soluble dans l'eau, de structure inconnue et utilisé dans l'industrie textile.

### V.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale et la courbe d'étalonnage

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400 – 800 nm) de solutions de colorants à 20 mg/l. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type HACH DR4000 U et muni d'une cuve de 1 cm de trajectoire optique. Les valeurs  $\lambda_{\max}$  trouvées sont : 610 nm pour le CI et 646 nm pour le F2B. A ces valeurs, nous avons établi les courbes d'étalonnage des deux colorants. Les droites d'étalonnages obtenues obéissent à la loi de Beer Lambert dont les coefficients de détermination  $R^2$  sont proches de l'unité (tableau V.1).

Tableau V.1 Les équations des droites d'étalonnage pour le CI et le F2B.

Colorants	$\lambda_{\max}$ (nm)	$C_{\text{fille}}$ (mg/l)	Equation	$R^2$
Carmin indigo	610	0-10	$C = 33,511 \text{ Abs}$	0,999
Vert Bezanyl-F2B	646	0-70	$C = 100,79 \text{ Abs}$	0,999

### V.2.2 Effet du pH sur la sorption des colorants

L'influence du pH sur la sorption de CI et F2B par CZAF3, CZA3 et CZA4 a été étudiée dans la gamme de 5 à 10. Une masse « m » désirée du matériau est mis en suspension dans un volume de 50 ml de chaque solution de colorant à des concentrations initiales connues (tableau V.2). Après 24h de contact, les suspensions ont été centrifugées (4000 tr/min durant 15 min) et la concentration résiduelle dans le surnageant est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible.

**Tableau V.2** Les masses des matériaux et les concentrations initiales des colorants utilisés dans l'étude de l'effet du pH.

	Carmin indigo		Vert Bezanyl-F2B	
	m (mg)	Ci (mg/l)	m (mg)	Ci (mg/l)
CZAF3	25	250	25	750
CZA3	35	200	10	150
CZA4	10	100	10	200

La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de CI ou F2B par gramme de solide et notée  $Q_e$ . Elle s'obtient à partir de la différence entre la concentration initiale ( $C_i$ ) et la concentration résiduelle ( $C_e$ ).

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (\text{Voir chapitre IV})$$

### V.2.3 L'étude cinétique

Le suivi du taux d'élimination en fonction du temps de contact permis de déduire le temps optimum qui indique un état d'équilibre et de déterminer éventuellement l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

Le taux d'élimination (R%) est calculé par la formule ci-après:

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \times 100$$

Avec :

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/l)

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

La cinétique de sorption de CI et F2B a été étudié en mode de batch, à la température ambiante et au pH de la solution. Les suspensions préparées selon le même protocole décrit précédemment (tableau V.2; V= 50 ml) sont mises sous agitation constante pendant du durée allant de 30 min à 8 heures. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tr/min pendant 15 minutes). La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 610 nm pour le CI et 646 nm pour le F2B.

#### **V.2.4 Les isothermes d'adsorption**

La sorption des deux colorants a été effectuée par les phases HDLs (ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT) et par les matériaux calcinés (CZAF3, CZA3 et CZA4) afin de comparer les quantités éliminées en colorant.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées sur des suspensions de 50 ml, obtenus avec les mêmes rapports solide/solution (voir tableau V.2) à des concentrations initiales variables (tableau V.3). Après 24 h d'agitation. Les suspensions sont centrifugées et les surnageants sont analysés à 610 et 646 nm pour le carmin indigo et le vert Bezanyl-F2B respectivement.

**Tableau V.3** Les concentrations initiales du carmin indigo (CI) et de vert Bezanyl-F2B (F2B) utilisées dans l'étude de l'isotherme d'adsorption.

<b>Phase calcinée</b>	<b>Ci (mg/l)</b>		<b>Phase HDL</b>	<b>Ci (mg/l)</b>	
	<b>CI</b>	<b>F2B</b>		<b>CI</b>	<b>F2B</b>
CZAF3	235-300	720-820	ZAF3-HT	20-50	10-40
CZA3	100-250	150-220	ZA3-HT	20-100	10-40
CZA4	80-180	200-290	ZA4-HT	5-40	10-40

#### **V.2.5 L'effet de la température sur l'élimination des colorants**

Le processus d'adsorption dépend de la température du milieu. C'est la raison pour laquelle que nous avons étudié la variation de la quantité adsorbée par CZAF3, CZA3 et CZA4 en fonction de trois températures différentes : 298, 308 et 318 K. Les suspensions de même composition (tableau V.2) ont été placées dans un bain marie réglé à la température désirée et soumises sous agitation pendant le temps d'équilibre correspond pour chaque

matériau. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées selon les mêmes étapes décrites ci-dessus.

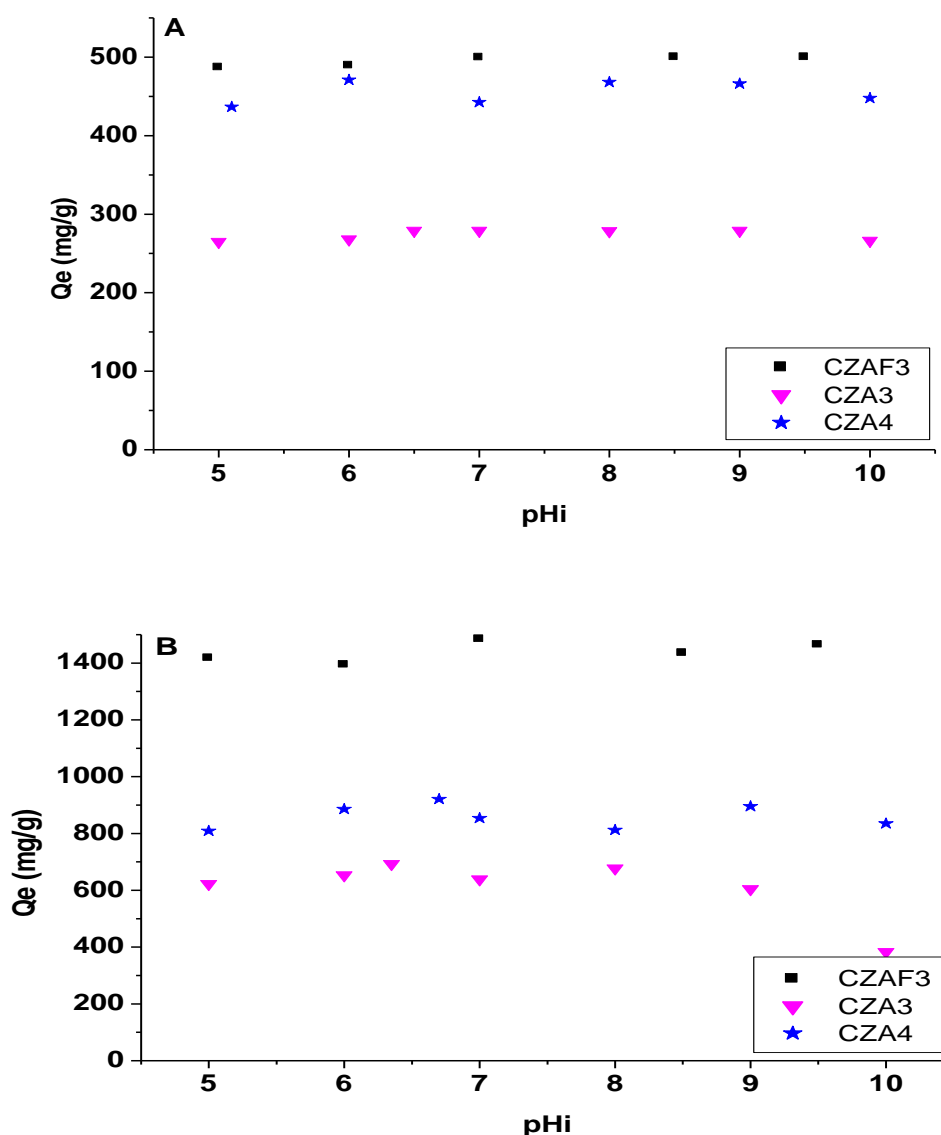
### **V.2.6 Etude de réutilisation des adsorbants**

La possibilité de régénérer les matériaux utilisés est une étape très intéressante du point de vue économique. Les matériaux CZAF3, CZA3 et CZA4 utilisés dans la sorption du CI et F2B sont régénérés par voie thermique. En respectant les mêmes rapports solide/solution et les concentrations initiales présentées dans le tableau V.2. Les suspensions sont agitées pendant le temps optimum approprié à chaque matériau, puis centrifugées et les surnageants sont analysés par spectrophotométrie. Les solides récupérés sont calcinés à 500 °C pendant 4h et réutilisés à nouveau pour la sorption des deux colorants.

## **V.3 Résultats et discussions**

### **V.3.1 Effet du pH sur la sorption des colorants**

La variation de la capacité de sorption en fonction du pH initial de la solution est présentée dans la figure V.2. Les résultats obtenus montrent que la quantité éliminée en colorant est pratiquement constante dans la gamme du  $pH_i$  étudiée (5-10). Cette stabilité est peut être expliquée par la propriété effet mémoire où les molécules de colorants sont insérées dans l'espace interfeuillet. Les mêmes observations ont été citées dans de nombreuses études utilisant les HDLs calcinés comme adsorbants [8-10]. En se basant sur ces résultats, nous avons décidé pour la suite de cette étude de travailler sans modifications du pH de la solution ( $pH_{i-CI} \approx 6,5$  et  $pH_{i-F2B} \approx 6,35$ ).

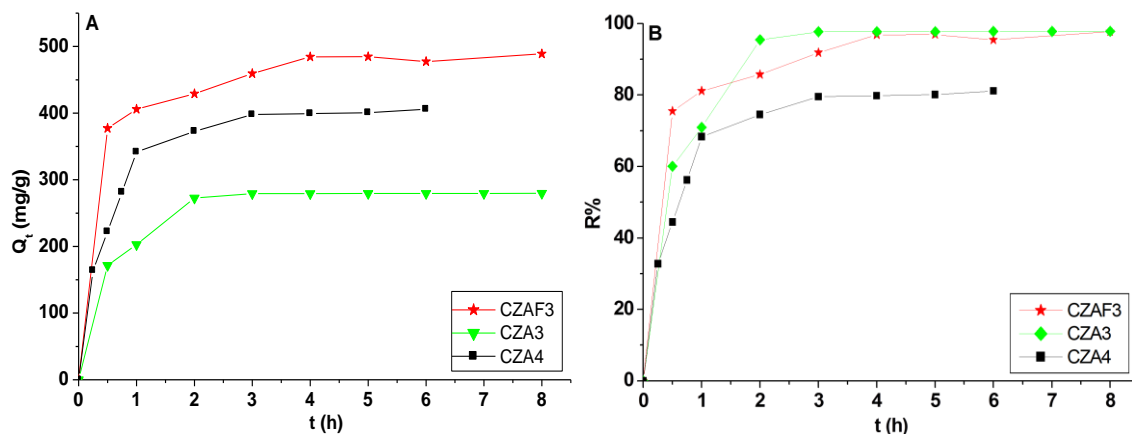


**Figure V.2** Effet du pH initial sur l'élimination de: (A) carmin indigo et (B) vert Bezanyl-F2B en solution aqueuse.

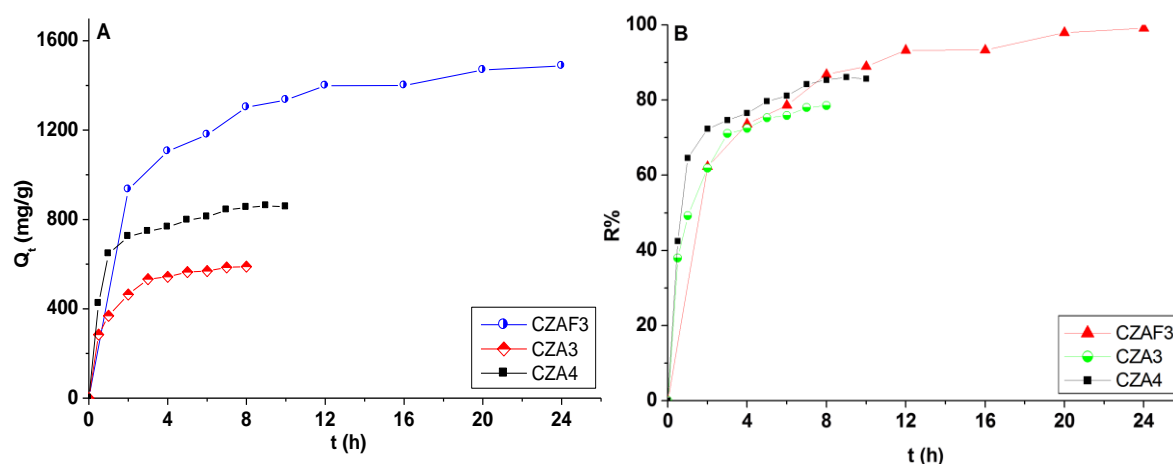
### V.3.2 L'étude cinétique

Les figures V.3 et V.4 représentent la cinétique d'élimination du carmin indigo et le vert Bezanyl-F2B par les trois matériaux calcinés. L'analyse des courbes de la sorption du CI révèlent que les temps d'équilibre sont atteints au bout de 4 h pour CZAF3, 2 h pour CZA3 et de 3 h pour CZA4. El Gaini et al. [8] ont étudiés l'élimination du CI par Mg-Al calciné où le temps d'équilibre était 20 min. Cette différence est peut être expliquée par l'influence de plusieurs paramètres sur le temps d'équilibre tel que : la nature de l'adsorbant (composition chimique et la structure) et la concentration initiale en polluant.

L'élimination du deuxième colorant nécessite un temps d'équilibre légèrement supérieur par rapport à celui de CI. L'état d'équilibre du F2B est atteinte après 12 h pour CZAF3, 4 h pour CZA3 et 7 h pour CZA4. La sorption de ce colorant par MgAl-SDS (sodium dodecylsulfate) a été reporté par Bouraada et al. [15] dont le temps optimum était 2 h.



**Figure V.3** Effet du temps de contact sur: (A) la quantité adsorbée et (B) le taux d'élimination du carmin indigo par CZAF3, CZA3 et CZA4.

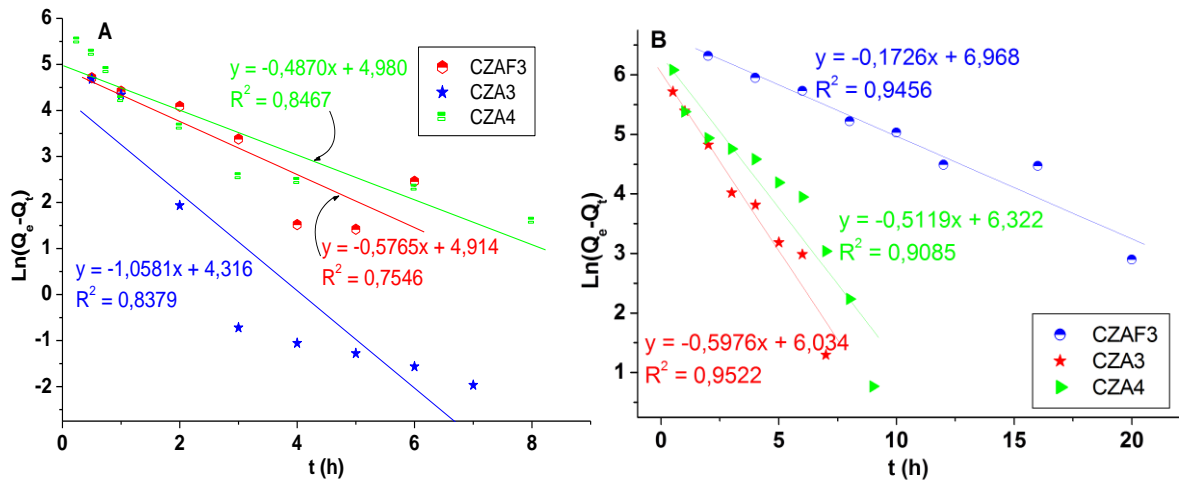


**Figure V.4** Cinétique de sorption du vert Bezanyl-F2B exprimée en : (A) quantité adsorbée et (B) en taux d'élimination.

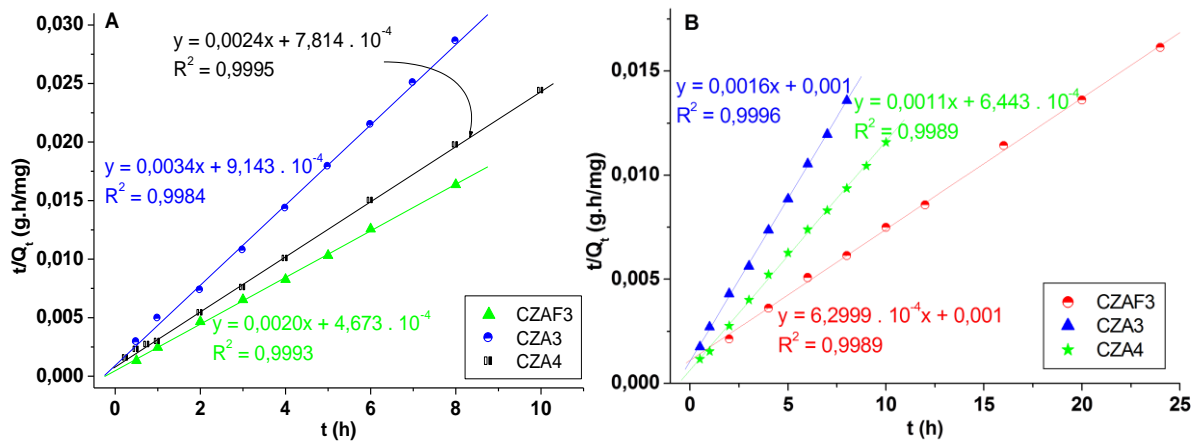
### ➤ Modélisation de la cinétique

Les modèles cinétiques les plus utilisés pour décrire le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren [11] et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay [12-14] (voir chapitre IV). Ces deux modèles ont été appliqués sur les résultats expérimentaux de l'élimination de carmin indigo et vert Bezanyl-F2B par CZAF3, CZA3 et

CZA4. Les tracés du pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont représentés dans les figures V.5 et V.6 respectivement.



**Figure V.5** Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination: (A) du carmin indigo et (B) de vert Bezanyl-F2B par les matériaux calcinés.



**Figure V.6** Cinétique du pseudo second ordre de l'élimination : (A) du carmin indigo et (B) vert Bezanyl-F2B par CZAF3, CZA3 et CZA4.

En examinant les figures ci-dessus, il apparaît que les résultats expérimentaux sont mieux représentés par le modèle du pseudo second ordre où on remarque une bonne linéarité avec des coefficients de corrélation proches de l'unité (Tableau V.4).

Une comparaison entre les quantités adsorbées expérimentalement ( $Q_{exp}$ ) et calculées ainsi que les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles sont regroupés dans le tableau V.4. L'analyse de ce tableau montre que l'écart existant entre  $Q_{exp}$  et  $Q_1$  est

largement supérieur par rapport à celui entre  $Q_{exp}$  et  $Q_2$ , ce qui confirme l'adéquation du pseudo second ordre sur nos résultats expérimentaux. Pour les trois matériaux, la différence moyenne entre les valeurs  $Q_{exp}$  et  $Q_2$  est d'environ 3% pour le carmin indigo et 6% pour le vert Bezanyl-F2B. De nombreuses recherches ont reportées que la cinétique de sorption des colorants anioniques par les HDLs est mieux décrite par pseudo second ordre [8,15-17].

**Tableau V.4** Paramètres du pseudo premier et du pseudo second ordre de sorption de CI et F2B par CZAF3, CZA3 et CZA4.

Colorants	Matériaux	$Q_{exp}$ (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
			$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$Q_1$ (mg/g)	$R^2$	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg h)	$Q_2$ (mg/g)	$R^2$
CI	CZAF3	488,94	0,576	136,18	0,755	8,560	500,00	0,999
	CZA3	279,68	1,058	74,89	0,838	12,643	294,12	0,998
	CZA4	410,80	0,487	145,47	0,847	7,371	416,67	0,999
F2B	CZAF3	1487,91	0,173	1062,09	0,946	0,397	1587,33	0,999
	CZA3	588,87	0,598	417,38	0,952	2,560	625,00	0,999
	CZA4	863,30	0,512	556,68	0,908	1,878	909,09	0,999

### V.3.3 Les isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes de sorption sur les matériaux avant et après calcination (phases HDLs: ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT et calcinées: CZAF3, CZA3 et CZA4) afin de comparer les quantités des colorants éliminées par échange anionique et par la propriété «effet mémoire». Les tracés des isothermes de sorption du carmin indigo et du vert Bezanyl-F2B sont représentés dans les figures V.7 et V.8 respectivement.

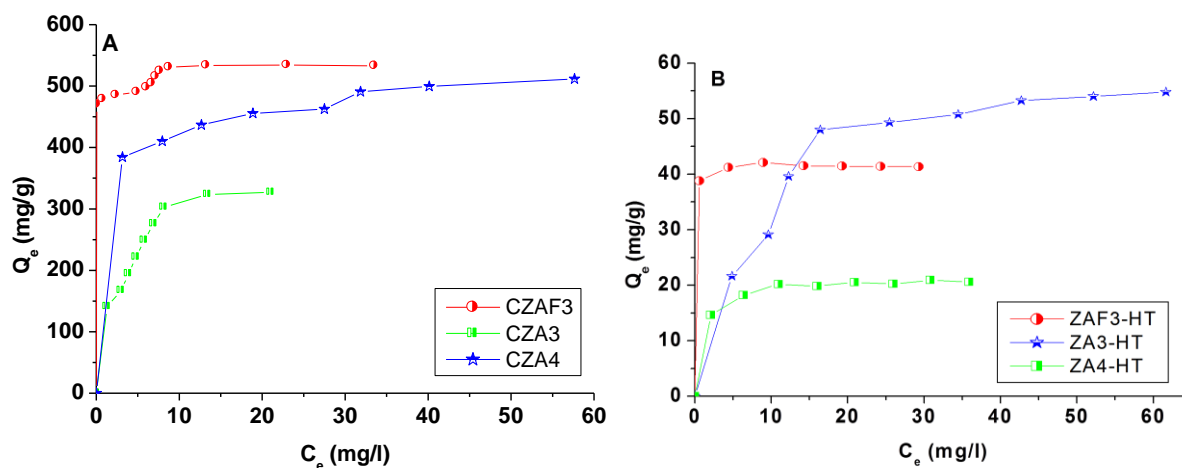


Figure V.7 Isothermes de sorption du carmin indigo sur (A) les matériaux calcinés et (B) les phases HDLs.

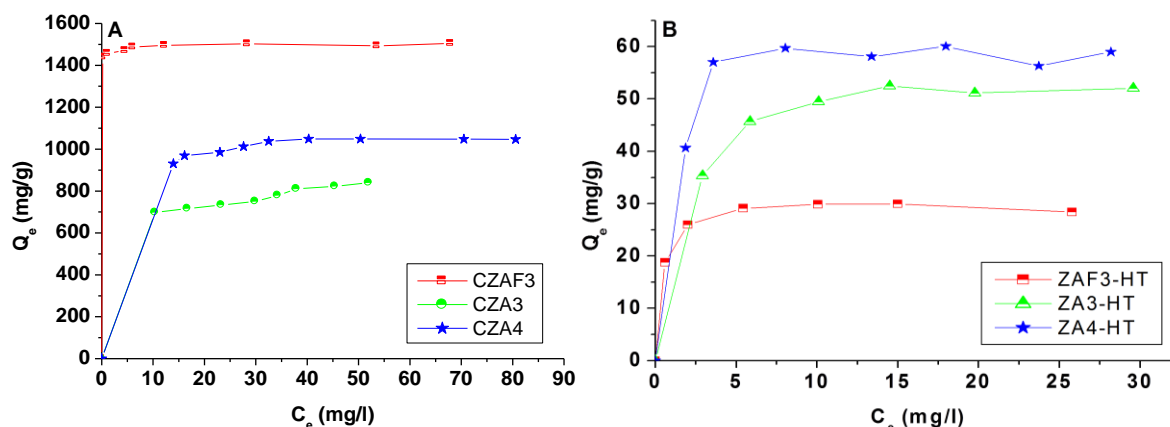


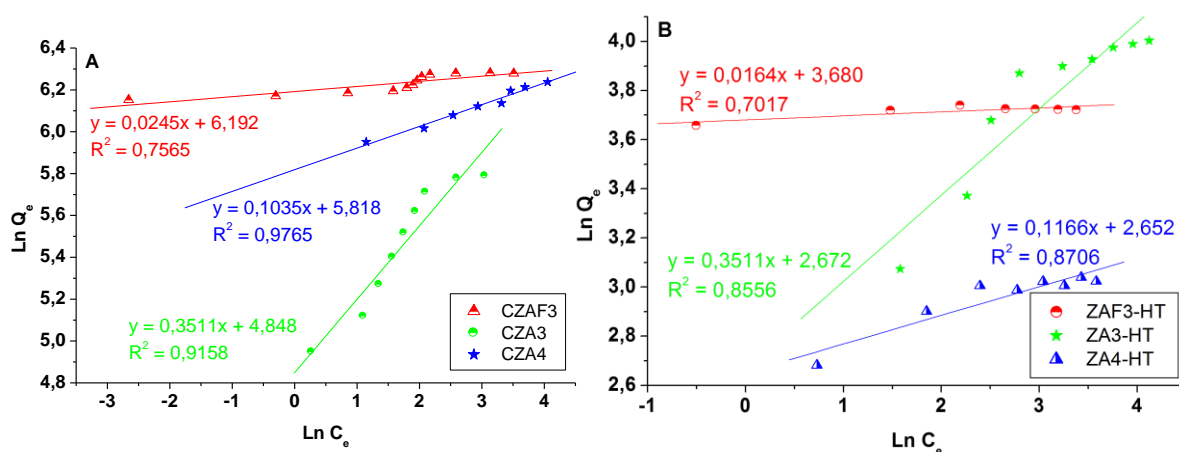
Figure V.8 Isothermes de sorption du vert Bezanyl-F2B sur (A) les matériaux calcinés et (B) les phases HDLs.

Les résultats des isothermes montrent clairement que les quantités adsorbées par les matériaux calcinés sont largement supérieures par rapport à celles obtenues par les phases HDLs pour les deux colorants. Le classement par ordre décroissant de la quantité adsorbée par les matériaux calcinés pour le CI et F2B est comme suit : CZAF3 > CZA4 > CZA3. L'élimination par échange anionique entre les colorants et les anions interlamellaires de la phase HDL est très limitée à cause de la forte affinité de ces derniers vis-à-vis du matériau et de l'immensité de la taille des molécules à adsorber. En revanche, les matériaux calcinés reconstruisent leurs structures initiales en présence des anions à éliminer en solution aqueuse où les macromolécules des polluants sont insérées dans l'espace interfoliaire (effet mémoire).

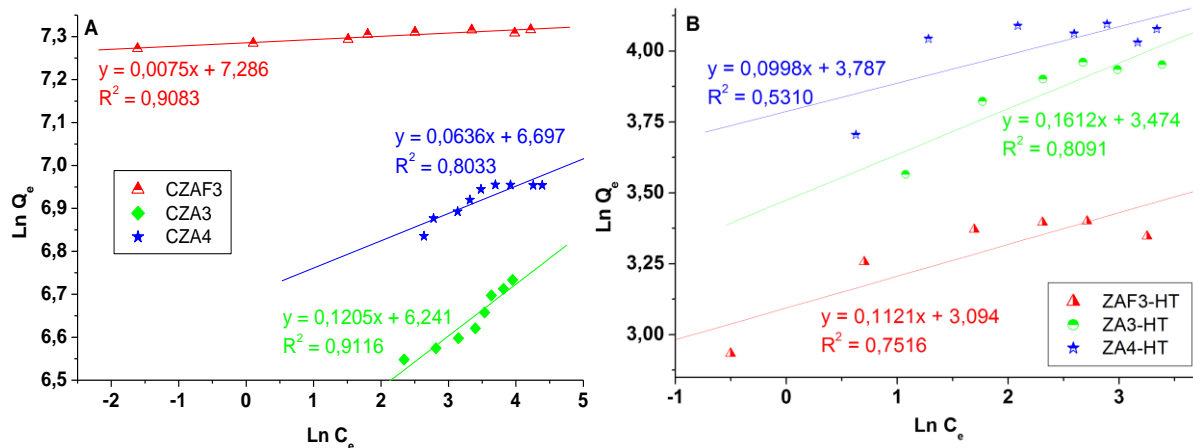
Ces résultats suggèrent que les HDLs calcinés peuvent être de bons adsorbants pour éliminer une large gamme de colorants anioniques.

➤ Modèles de Langmuir et Freundlich

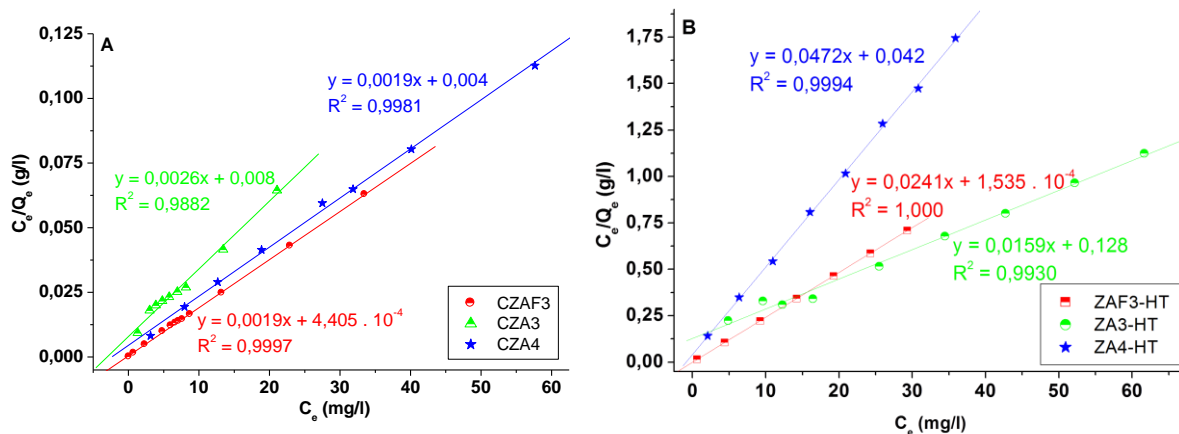
La représentation des résultats des isothermes selon les modèles de Freundlich et Langmuir (voir chapitre IV) est illustrée dans les figures V.9 à V.112. Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau V.5.



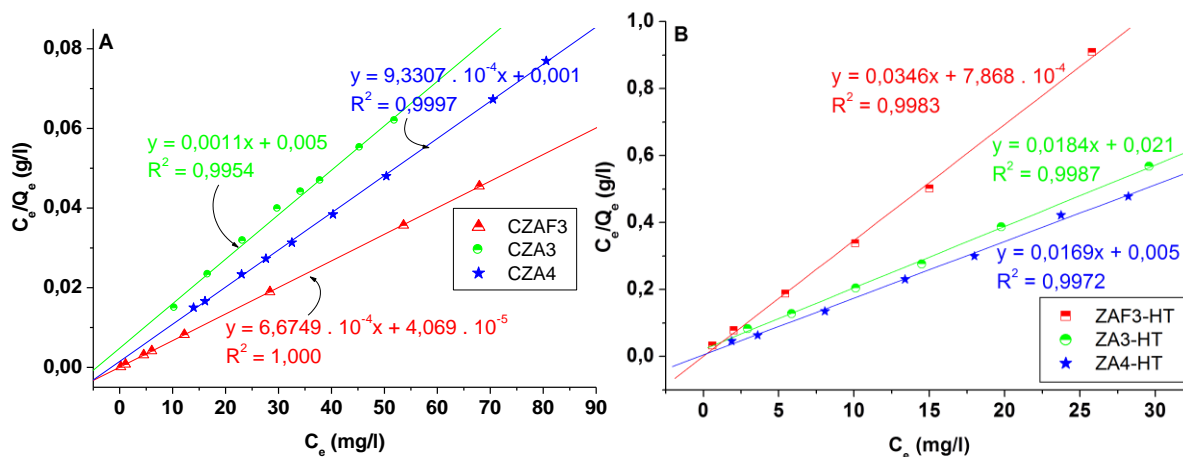
**Figure V.9** Représentation du modèle linéaire de Freundlich à la sorption du carmin indigo par (A) les matériaux calcinés et (B) les phases HDLs.



**Figure V.10** Tracés des droites linéarisées du modèle de Freundlich pour la sorption de vert Bezanyl-F2B sur (A) les matériaux calcinés et (B) les phases HDLs.



**Figure V.11** Isotherme de Langmuir de l'élimination du carmin indigo par (A) les matériaux calcinés et (B) les phases HDLs.



**Figure V.12** Isotherme de Langmuir de l'élimination de vert Bezanyl-F2B par (A) les matériaux calcinés et (B) les phases HDLs.

**Tableau V.5** Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption du carmin indigo et du vert Bezanyl-F2B sur les phases HDLs et les matériaux calcinés.

Colorants	Matériaux	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$K_F$	n	$R^2$	b (l/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
CI	CZAF3	488,82	40,82	0,756	4,313	526,32	0,9997
	CZA3	127,48	2,85	0,916	0,327	384,61	0,988
	CZA4	336,3	9,66	0,976	0,475	526,32	0,998
	ZAF3-HT	39,65	60,97	0,702	157,0	41,49	1,000
	ZA3-HT	14,47	2,85	0,856	0,124	62,89	0,993
	ZA4-HT	14,18	8,58	0,871	1,124	21,19	0,999
	F2B	CZAF3	1459,72	133,33	0,908	16,40	1498,15
CZA3		513,37	8,30	0,912	0,220	909,09	0,995
CZA4		809,97	15,72	0,803	0,933	1071,73	0,9997
ZAF3-HT		22,06	8,92	0,752	43,97	28,91	0,998
ZA3-HT		32,65	6,20	0,809	0,864	54,35	0,999
ZA4-HT		44,12	10,02	0,531	3,380	59,17	0,997

Il en ressort à partir des coefficients de détermination  $R^2$  que les résultats de l'élimination de CI et F2B par les six matériaux sont en adéquation avec le modèle de Langmuir où les valeurs de  $R^2$  sont supérieures à 0,988. Selon la littérature, le modèle de Langmuir peut refléter les résultats de sorption obtenus avec les faibles et les fortes concentrations. Les quantités maximales adsorbées par CZAF3, CZA3 et CZA4 sont comparées avec d'autres travaux et elles sont rassemblées dans le tableau V.6.

**Tableau V.6** Comparaison des quantités maximales adsorbées ( $Q_{\max}$ ) de quelques colorants sur les hydrotalcites calcinées.

Matériaux	Colorants	Nombre des charges	$Q_{\max}$ (mg/g)	Références
CZAF3	Indigo carmine	2	526,3	Ce travail
CZA3	Indigo carmine	2	384,2	Ce travail
CZA4	Indigo carmine	2	523,3	Ce travail
CZAF3	Vert de Bezanyl- F2B	Inconnue	1498,2	Ce travail
CZA3	Vert de Bezanyl- F2B	Inconnue	909,1	Ce travail
CZA4	Vert de Bezanyl- F2B	Inconnue	1071,7	Ce travail
Zn-Al	Methyl orange	1	200,0	[17]
Mg-Al	Brilliantblue R	2	613,6	[10]
Mg-Al	Yellow thiazole	2	222,2	[18]
Mg-Al	Evans blue	4	107,5	[18]
Mg-Fe	Congo red	2	104,6	[16]

L'analyse de ce tableau montre que le nombre de charges négatives du colorant n'influe pas sur la capacité de sorption maximale. Ceci nous permet de conclure que la sorption par les HDLs calcinés dépend étroitement par la nature de l'adsorbant et la structure de la molécule adsorbée. En outre, les matériaux CZAF3, CZA3 et CZA4 sont capables d'éliminer de grandes quantités des polluants anioniques.

### V.3.4 L'effet de la température sur l'élimination des colorants

Le phénomène de sorption dépend de la température du milieu. L'étude de l'influence de la température sur la sorption du CI et F2B par les trois matériaux calcinés nous a permis d'évaluer la quantité éliminée en fonction de la température et de calculer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) à partir de la relation thermodynamique de Gibbs  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  et la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$ . En remplaçant l'équation de Van't Hoff dans la relation thermodynamique de Gibbs, on obtient l'équation :

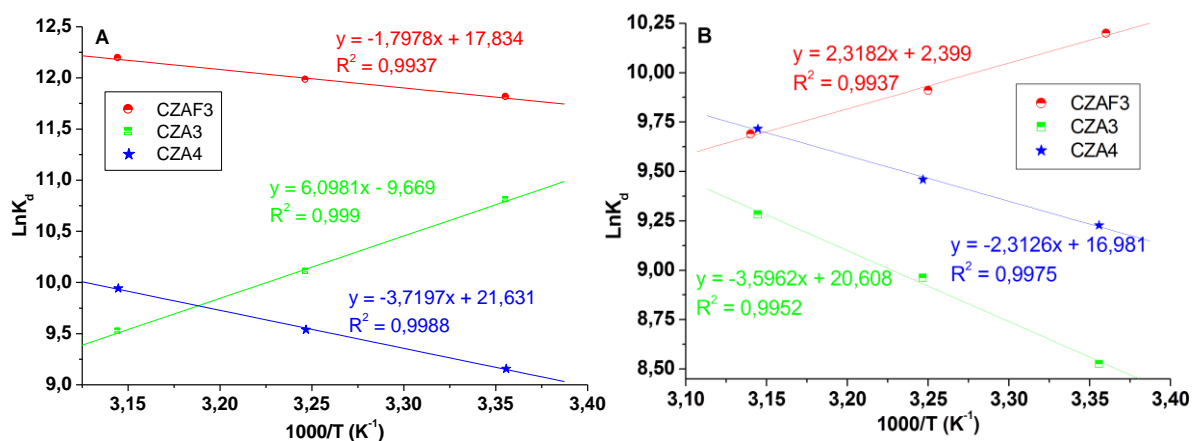
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Avec: R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin (K) et  $K_d$  est le coefficient de distribution qui est défini comme étant le rapport de la quantité du colorant éliminée par gramme de solide (mg/g) sur la concentration du même soluté dans la phase liquide ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ).

La figure V.13 montre la bonne linéarité des tracés de  $\text{Ln}K_d = f(1000/T)$  où les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,994. Les équations de ces droites permettent de calculer les valeurs de  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  à partir de l'ordonnée et de la pente respectivement, qui sont regroupés dans le tableau V.7.

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent la spontanéité du processus d'élimination du carmin indigo et de vert Bezanyl-F2B par CZAF3, CZA3 et CZA4. Les valeurs négatives et positives de  $\Delta S^\circ$  peuvent décrire respectivement l'augmentation et la diminution du désordre moléculaire à l'interface solide/solution [19].

L'élimination de CI sur CZA3 et de F2B sur CZAF3 est exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) alors qu'elle est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) pour la sorption de CI sur CZAF3, CZA4 et pour F2B sur CZA3 et CZA4. Les faibles valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  ( $< 50$  KJ/mole) indiquent que le processus est probablement physisorption [20].



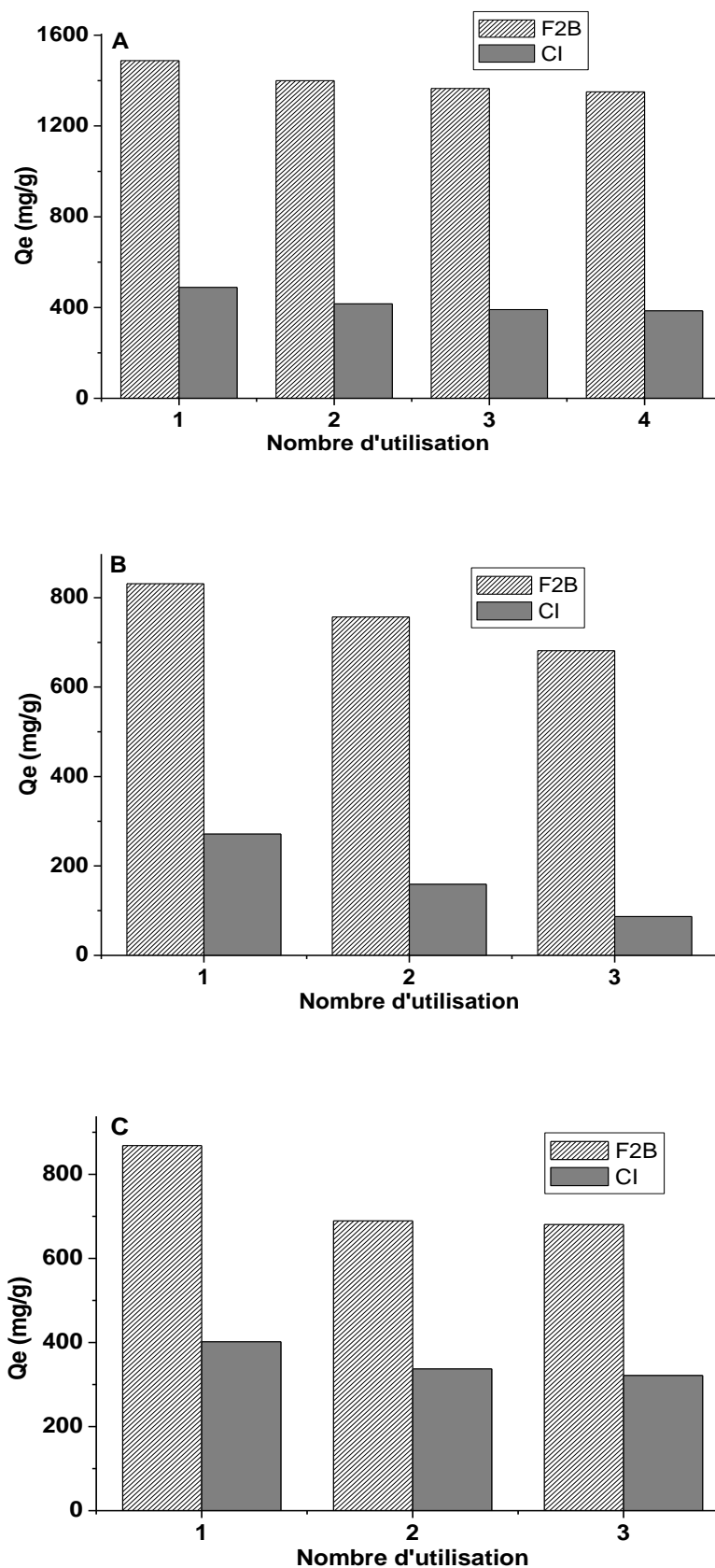
**Figure V.13** Influence de la température sur la sorption de: (A) carmin indigo et (B) vert Bezanyl-F2B sur CZAF3, CZA3 et CZA4.

**Tableau V.7** Valeurs des paramètres thermodynamiques de la sorption de CI et de F2B par CZAF3, CZA3 et CZA4.

Colorants	Matériaux	$\Delta S^\circ$ (KJ/mole.k)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mole)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mole)		
				298 K	308 K	318 K
CI	CZAF3	0,148	14,95	-29,15	-30,63	-32,11
	CZA3	-0,080	-50,70	-26,86	-26,06	-25,26
	CZA4	0,180	30,93	-22,71	-24,51	-26,31
F2B	CZAF3	0,020	-19,27	-25,23	-25,43	-25,63
	CZA3	0,171	29,90	-21,06	-22,77	-24,48
	CZA4	0,141	19,23	-22,79	-24,2	-25,61

### V.3.5 Etude de réutilisation des adsorbants

De nombreux travaux ont étudiés la possibilité de régénérer les HDLs calcinés par la méthode thermique où la calcination du matériau utilisé à 500°C. La calcination peut décomposer complètement le polluant organique adsorbé et transformer ce matériau à nouveau en oxydes mixtes prêt à être réutilisé [21-24]. Les résultats de la réutilisation des matériaux CZAF3, CZA3 et CZA4 pour la sorption du carmin indigo et de vert Bezanyl-F2B sont présentés dans la figure V.14. Il est évident que les quantités de colorant éliminées diminuent légèrement après la première utilisation. La diminution de l'efficacité du matériau réutilisé peut être expliquée par la diminution de leur cristallinité après chaque calcination-reconstruction [10]. En outre, certaines molécules adsorbées peuvent interférer dans les oxydes métalliques mixtes après le cycle thermique affectant également la cristallinité du matériau.



**Figure V.14** Etude de la réutilisation des matériaux calcinés: (A) CZAF3, (B) CZA3 et (C) CZA4 pour la sorption du carmin indigo et de vert Bezanyl-F2B.

## **V.4 Conclusion**

Au cours de cette étude, nous avons testé les matériaux synthétisés de type hydrotalcite ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT et de leurs produits calcinés (CZAF3, CZA3 et CZA4) dans l'élimination de deux colorants acides: carmin indigo «CI» et vert Bezanyl-F2B «F2B» en solution aqueuse. Les résultats de cette élimination indiquent:

- La cinétique de sorption des deux colorants est mieux décrite par le modèle du pseudo-second ordre.
- L'élimination de CI et F2B par les matériaux calcinés est indépendante du pH de la solution.
- Les isothermes de sorption par les matériaux calcinés et non calcinés suivent beaucoup plus le modèle du Langmuir que celui du Freundlich. En outre, les capacités d'élimination par CZAF3, CZA3 et CZA4 sont de 11,2 à 49,7 fois supérieures à celles obtenues par ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT, ce qui confirme que l'élimination par effet mémoire est meilleure. Le classement des matériaux calcinés par ordre décroissant en quantité adsorbée des colorants est comme suit: CZAF3 > CZA4 > CZA3.
- Le colorant F2B est mieux adsorbé par rapport au CI par les trois matériaux calcinés.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques révèlent que la nature du processus d'élimination des colorants est probablement une physisorption et spontanée.
- La régénération de CZAF3, CZA3 et CZA4 est faisable pour au moins de deux cycles de calcination.

## Références

- [1] K. Lv, H. Zuo, J. Sun, K. Deng, S. Liu, X. Li, Duoyuan Wang (Bi, C and N) codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 396–401.
- [2] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 591–602.
- [3] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, Reaction to indigo carmine, *J. Urol.* 116 (1976) 132–133.
- [4] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, 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 (4) (1982) 119–123.
- [5] B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse, Thèse de doctorat en génie des procédés (2015), Université de Mostaganem, Algérie.
- [6] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine, *J. Urology* 100 (1968) 775–778.
- [7] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421–422.
- [8] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 627–632.
- [9] S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Coll. Interf. Sci.* 270 (2004) 255–261.
- [10] M-X. Zhu, Y-P. Li, M. Xie, H. Z. Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *J. Hazard. Mater. B* 120 (2005) 163–171.
- [11] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar* 16 (1998) 1-39.
- [12] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process saf Environ. Protection* 76 (1998) 183-191.

- [14] Y.S. Ho, C. C. Chiang, Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents, *Adsorption* 7 (2001) 139-147.
- [15] M. Bouraada, F. Belhalfaoui, M.S. Ouali, L.C. De Ménorval, Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg–Al layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 463–467.
- [16] I.M. Ahmed, M.S. Gasser, Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide (LDH), *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 650-656.
- [17] Z-M. Ni, S-J. Xia, L-G. Wang, F-F. Xing, G-X. Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies, *J. Coll. Interf. Sci.* 316 (2007) 284–291.
- [18] M. Bouraada, H. Bessaha, L.C.De Ménorval, Removal of Evans Blue and Yellow thiazole dyes from aqueous solution by Mg-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides as anion-exchanger, *Mediterranean J. Chem.* 3 (2014) 894-906.
- [19] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghseresht, M. Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll. Interf. Sci.* 308 (2007), 191-199.
- [20] P. Chingombe, B. Saha, R.J.Wakeman, Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water, *J. Coll. Interf. Sci.* 297 (2006) 434– 442.
- [21] E. L. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valim, Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002) 103-114.
- [22] H-S. Shin, M-J. Kim, S. Y. Nam, H. C. Moon, Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs), *Wat. Sci. Tech.* 34 (1996) 161–168.
- [23] J. Orthman, H. Y. Zhu, G. Q. Lu, Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 53–59.
- [24] M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 17–27.

## **CHAPITRE VI :**

**DEGRADATION DES COLORANTS CATIONIQUES  
PAR LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE A BASE  
DE « CZA4 » SOUS LES RAYONS  $UV_{365}$  ET  
SOLAIRES**

## CHAPITRE VI

# DÉGRADATION DES COLORANTS CATIONIQUES PAR LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE A BASE DE «CZA4» SOUS LES RAYONS UV<sub>365</sub> ET SOLAIRES.

### VI.1 Introduction

La dégradation des polluants par la photocatalyse hétérogène nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur à base d'oxyde métallique (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>,...) [1-8] ou des sulfures métalliques (CdS) [9]. En revanche la calcination aux alentours de 500°C transforme les hydroxydes doubles lamellaires en oxydes métalliques mixtes, d'où l'idée d'utiliser ces derniers comme des photocatalyseurs.

Plusieurs travaux ont étudiés l'efficacité photocatalytique des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation des polluants organiques et inorganiques sous les rayons solaire, ultra violette ou dans le visible [10-14].

Dans ce chapitre, nous allons tester l'efficacité photocatalytique du CZA4 sur la dégradation de deux colorants cationiques: Rhodamine B (Rh-B) et cristal violet (CV) sous l'irradiation ultra violette et les rayons solaires.

### VI.2 Matériaux et méthodes

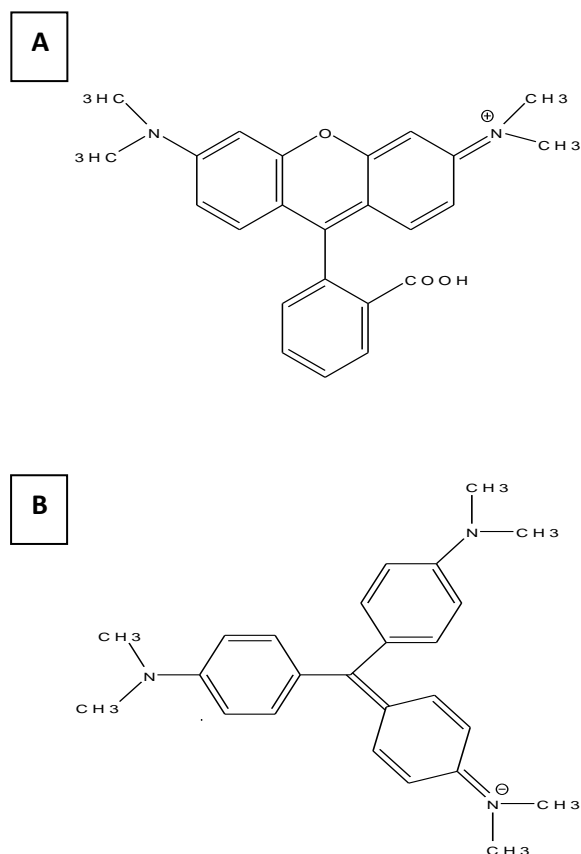
Le premier polluant choisi est la Rhodamine B (Rh-B) qui est un colorant cationique synthétique, de couleur rose intense utilisé dans l'industrie textile [15,16], dans l'alimentation,...etc. Cependant, il a été reporté selon l'agence internationale de la recherche que la Rh-B cause le cancer chez les rats et les souris [17]. Maintenant, China Food et Drug Administration ont publié en urgence une notification qui interdit l'utilisation de ce colorant dans le domaine alimentaire [18].

La Rh-B (figure VI.1.a) est très soluble dans l'eau, de formule Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium de masse molaire 479,01 g/mole a été utilisé sans purification.

Le cristal violet (CV) étudié est un colorant utilisé comme ancre, et dans la coloration des produits textiles [19]. L'inhalation excessive de CV provoque une irritation des voies

respiratoires, vomissements, diarrhée, maux de tête et vertiges ainsi que son exposition à long terme pourrait endommager la membrane muqueuse et les voies gastro-intestinal [20,21].

Le CV est un colorant appartenant à la famille du triphénylméthane, soluble dans l'eau, de formule chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-yl idène] diméthylammonium et de masse molaire 407,98 g/mole. La structure développée du cristal violet est présentée dans la figure VI.1.b.



**Figure VI.1** Structure moléculaire de: (A) Rhodamine B (Rh-B) et (B) Cristal Violet (CV).

L'étude de la dégradation des deux colorants a été effectuée dans un photoréacteur constitué de deux lampes UV (Philips) de puissance totale 30 Watts émettant une longueur d'onde de 365 nm placées à 10 cm de la solution, deux réacteurs et deux agitateurs assurant l'homogénéité de la suspension. La surface intérieure est recouverte par des miroirs afin de refléter les rayons émis par les lampes.

Le photoréacteur solaire est constitué par le même réacteur et un agitateur magnétique placés sous le soleil. Les expériences sous l'irradiation gratuite ont été effectuées dans les jours ensoleillés en mois de juin 2015 entre 9 heures à 17 heures.

### **VI.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400 à 800 nm) de solution de colorant à 3 mg/l afin de déterminer la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  pour chaque colorant (Rh-B:  $\lambda_{\max} = 555$  nm et CV:  $\lambda_{\max} = 600$  nm), nous avons préparé des solutions filles de concentrations comprises entre 0,5 et 6 mg/l à partir d'une solution mère de 50 mg/l. La mesure de l'absorbance de chaque solution fille à 555 nm pour la Rhodamine B et à 600 nm pour le cristal violet a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000. Les tracés de la concentration en fonction de l'absorbance sont des droites obéissent à la loi de Beer-Lambert. Les équations obtenues ainsi que les coefficients de détermination  $R^2$  sont regroupés dans le tableau VI.1.

**Tableau VI.1** Les équations des droites d'étalonnage pour la rhodamine B et le cristal violet.

Colorants	$\lambda_{\max}$ (nm)	$C_{\text{fille}}$ (mg/l)	Equation	$R^2$
Rhodamine B	555	0-6	$C = 4,969.Abs$	0,999
Cristal violet	600		$C = 5,404.Abs$	0,999

### **VI.2.2 Cinétique d'adsorption à l'ombre**

L'étude d'adsorption à l'abri de la lumière a pour but d'estimer l'affinité de substrat vis-à-vis la surface du catalyseur et de déterminer le temps d'équilibre.

Les expériences d'adsorption à l'obscurité de la Rhodamine B et le cristal violet sur CZA4 ont été réalisées sur des suspensions de 50 ml à pH naturel (Rh-B:  $pH_i = 6,7$  et CV:  $pH_i = 6,3$ ), de concentration 10 mg/l et en présence de 50 mg du catalyseur. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant une durée allant de 5 min à 60 min. A des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. Une fois centrifugé, les échantillons sont analysés par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'ondes maximales correspondantes pour chaque colorant.

### **VI.2.3 Optimisation de la masse du catalyseur**

Afin d'obtenir les meilleurs résultats lors de la dégradation photocatalytique des colorants, nous avons étudié l'effet de la masse du catalyseur (variée entre 0 à 150 mg) après une heure d'irradiation UV<sub>365</sub>. Après centrifugation, la lecture de l'absorbance est effectuée selon la même procédure décrit ci-dessus.

Le taux de décoloration (% Décoloration) est déterminé par la formule ci-après:

$$\% \text{ Décoloration} = \frac{(C_{0.cor} - C_e)}{C_e} \times 100$$

Avec :

$C_{0.cor}$  : concentration du substrat après adsorption à l'ombre (mg/l)

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté après une heure d'irradiation (mg/l)

### **VI.2.4 Photolyse directe de la Rhodamine B et cristal violet**

Dans la perspective de montrer l'influence des rayons UV<sub>365</sub> et solaires seuls sur la dégradation de Rh-B et CV, nous avons effectué des expériences sur 50 ml de solution de colorant à 10 mg/l, à pH naturel et à la température ambiante. Le suivi de la décoloration pendant une durée comprise entre 0 à 90 minutes est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

### **VI.2.5 Photo-décoloration et photodégradation catalytique**

#### ***VI.2.5.1 Cinétique de la photo-décoloration***

La cinétique de la photo-décoloration de Rh-B et CV en présence du CZA4 et ZA4-HT avec un rapport solide/solution de 1 g/l a été étudiée sous les rayons UV<sub>365</sub> et sous le soleil. Une masse de 50 mg du catalyseur est mise en suspension dans la solution du colorant à 10 mg/l. Une fois le temps d'équilibre d'adsorption à l'ombre est écoulé, la lampe est allumée. Des prélèvements à temps régulier sont effectués, la décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance à 555 nm pour la Rh-B et à 600 nm pour CV des surnageant après centrifugation des échantillons.

### ***VI.2.5.2 Cinétique de la photodégradation***

La cinétique de la photodégradation des deux colorants (10 mg/l) en présence du CZA4 (dose de 1 g/l) sous les rayons UV<sub>365</sub> et sous le soleil a été suivie par un balayage de longueurs d'ondes entre 200 et 700 nm. Les expériences ont été réalisées de la même manière décrite ci-dessus.

### ***VI.2.5.3 Effet de la concentration du substrat***

La cinétique de l'influence de la concentration initiale sur la photo-décoloration a été réalisée sous l'irradiation UV<sub>365</sub> en présence de 50 mg de CZA4 en faisant varier la concentration du colorant de 4 à 16 mg/l. Après que l'équilibre d'adsorption à l'obscurité est atteint, l'irradiation est allumée. Des prélèvements ont été effectués, puis centrifugés et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant a été déterminée comme ci-dessus.

## **VI.2.6 Etude de la réutilisation de CZA4**

La réutilisation du catalyseur a été étudiée pour la photo-décoloration du Rh-B et CV sous les deux sources d'irradiation. Après la première utilisation du CZA4 où la suspension (50 ml de la solution du colorant à 10 mg/l, et rapport solide/solution = 1 g/l) est irradiée durant 90 minutes, le catalyseur est séparé par centrifugation, lavé trois fois par l'acétone puis séché à 100°C pendant 4 heures. Le matériau récupéré est testé pour la deuxième fois pour la photo-décoloration des colorants dans les mêmes conditions que précédentes. Cette procédure est répétée trois fois.

## **VI.3 Résultats et discussions**

### **VI.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption à l'ombre**

La variation de la concentration résiduelle en fonction du temps est tracée dans la figure VI.2. La cinétique d'adsorption des deux colorants par CZA4 est rapide où l'équilibre est atteint au bout de 15 min et 5 min pour la Rh-B et le CV respectivement. Cette rapidité peut être probablement due au phénomène de physisorption. Plusieurs travaux ont reportés que l'état d'équilibre d'adsorption des colorants cationiques par les HDLs est atteinte entre 10 à 60 min [12, 22,23]. La quantité de la Rh-B adsorbée est 1,83 mg/g, tandis que celle du CV

est négligeable. Dans le reste de nos expérimentations nous avons fixé le temps d'équilibre à 30 min pour les deux colorants avant de procéder à l'irradiation.

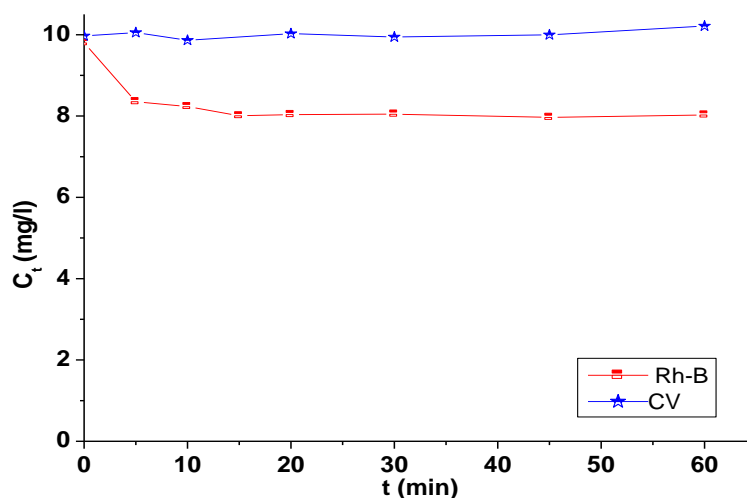


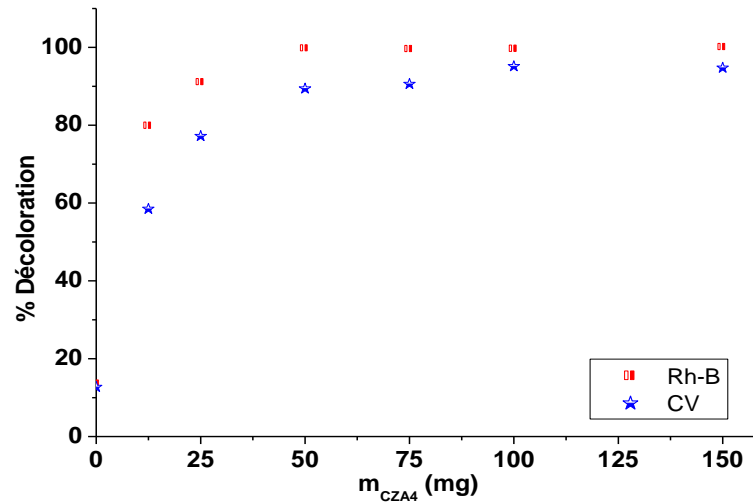
Figure VI.2 Cinétique d'adsorption à l'ombre de la Rhodamine B et cristal violet par CZA4.

### VI.3.2 Optimisation de la masse du CZA4

La figure VI.3 représente la variation du taux de décoloration de la Rhodamine B et du cristal violet en fonction de la masse du catalyseur après une heure d'irradiation ultra violette. Les courbes obtenues sont divisées en deux parties:

- De 0 à 50 mg du CZA4, le taux de décoloration des deux colorants augmente proportionnellement avec la masse du matériau. Cette augmentation peut être due à l'augmentation de la surface totale du catalyseur exposée aux radiations  $UV_{365}$  ce qui produit d'avantage des radicaux hydroxyles responsables de la dégradation des polluants [24]. Après une heure d'irradiation, la décoloration de la Rh-B est de 99,63% et celle de CV est de 89,41%.
- Au-delà de 50 mg du CZA4, la décoloration reste constante à cause de la mauvaise pénétration des rayons  $UV_{365}$ .

En se basant sur ces résultats, nous avons choisi de travailler avec une masse optimale de 50 mg du catalyseur (rapport solide/solution = 1 g/l).



**Figure VI.3** Evolution du taux de décoloration du Rh-B et CV en fonction de la masse du CZA4 après une heure d'irradiation  $UV_{365}$ .

### VI.3.3 Etude de l'effet d'irradiation seul sur les colorants

La photolyse directe des solutions de la Rhodamine B et du cristal violet à 10 mg/l sous les rayons  $UV_{365}$  et solaires pendant 90 minutes est présentée dans la figure IV.4. D'après les graphes, il apparaît que la photo-décoloration des deux colorants est très faible en absence du catalyseur ce qui confirme leurs propriétés récalcitrantes. En effet sous l'irradiation  $UV_{365}$ , le taux de décoloration est de 5,6% pour la Rh-B et 9,4% pour le CV, et sous les rayons solaires il est de 8,1% et 27,7% pour Rh-B et CV respectivement. Ces résultats montrent que la Rhodamine B résiste mieux que le cristal violet sous les deux sources d'irradiation.

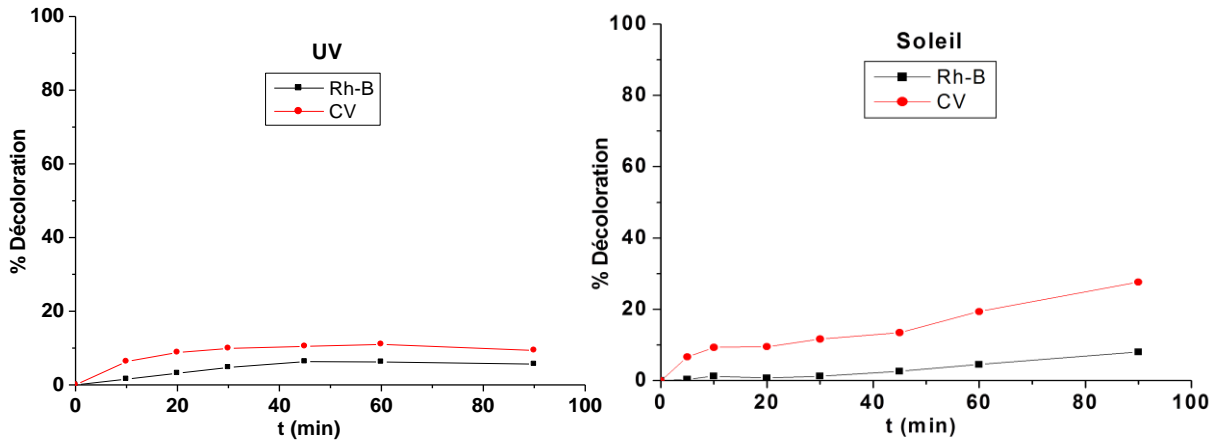


Figure VI.4 Photolyse directe de la Rhodamine B et de cristal violet sous l'irradiation  $UV_{365}$  et solaire.

### VI.3.4 Photo-décoloration et photodégradation catalytique

#### VI.3.4.1 Cinétique de la photo-décoloration

La figure VI.5 représente l'évolution du rapport  $C_t/C_0$  de la Rhodamine B et le cristal violet traités par trois différents systèmes ( $UV_{365}/ZA4-HT$ ,  $UV_{365}/CZA4$  et soleil/ $CZA4$ ). Il en ressort à partir de ces courbes que la présence du  $CZA4$  a amélioré nettement la photo-décoloration des deux colorants. En effet le taux de décoloration atteint 100% après 90 minutes d'irradiation pour les systèmes  $UV_{365}/CZA4$  et soleil/ $CZA4$ , alors que pour le dernier système, il est de 7,0% pour la Rh-B et de 10,5% pour le CV. Ces résultats montrent l'efficacité catalytique des oxydes métalliques mixtes ( $ZnO$  et  $ZnAl_2O_4$  spinel) obtenus après la calcination du  $ZA4-HT$ .

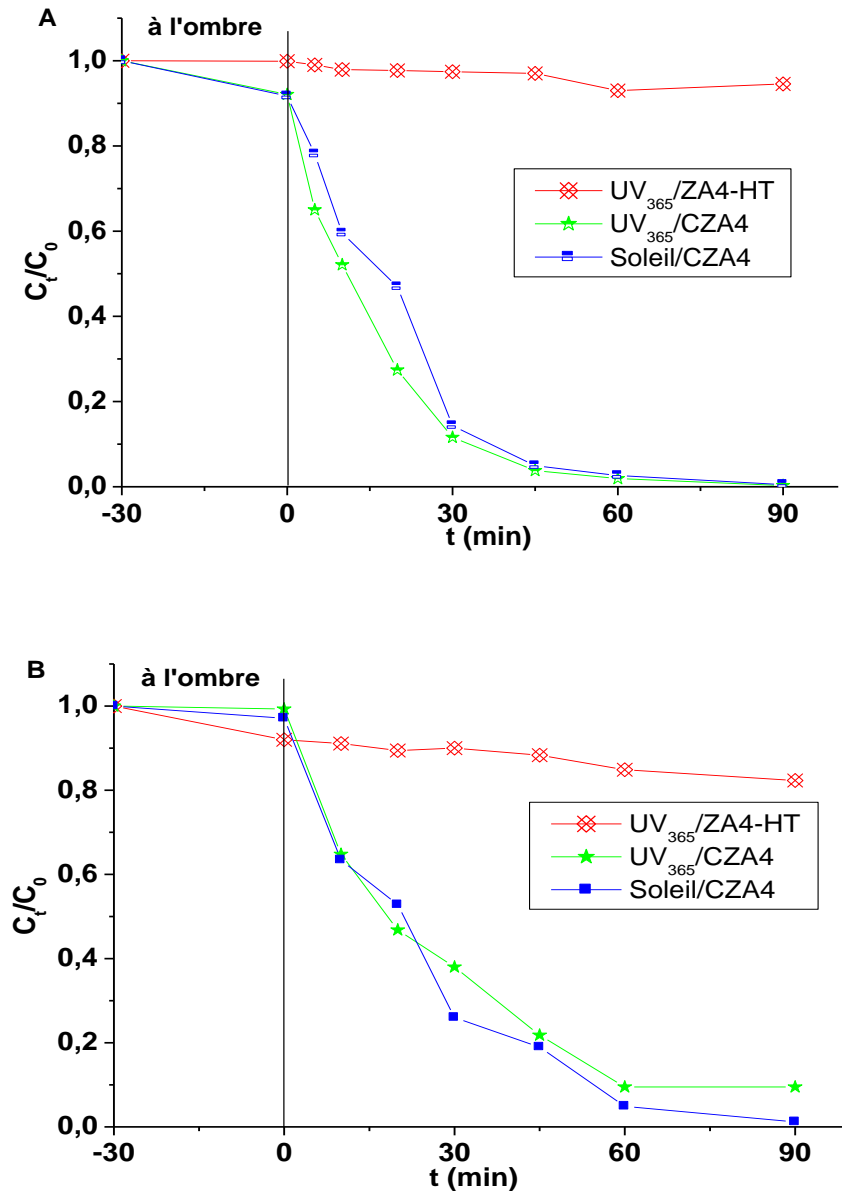
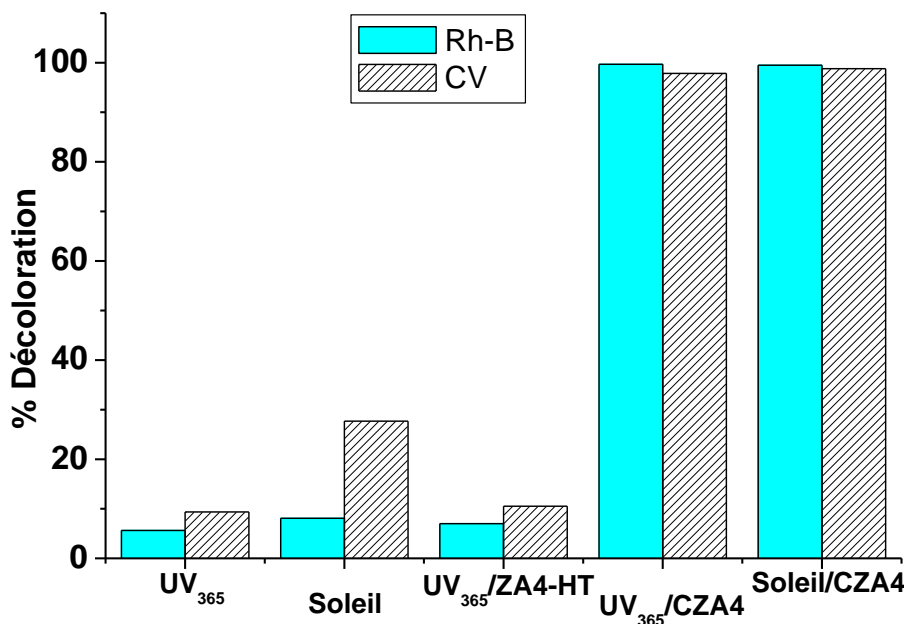


Figure VI.5 Cinétique de la photo-décoloration sous différents systèmes de:

(A) la Rhodamine B et (B) le cristal violet.

Afin de mieux comparer l'efficacité du traitement de chaque système, les taux de la photo-décoloration après 90 minutes d'irradiation en présence et en absence du catalyseur pour les deux polluants ont été tracés sous forme d'histogramme dans la figure VI.6. Il apparait clairement que l'efficiéce photo-catalytique du CZA4 est meilleur et pratiquement le même sous les rayons ultra violette (365 nm) et solaires.



**Figure VI.6** Comparaison des taux de photo-décoloration de la Rhodamine B et cristal violet après 90 minutes du traitement par différents systèmes.

#### VI.3.4.2 Cinétique de la photodégradation

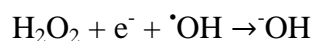
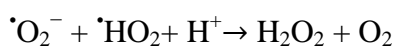
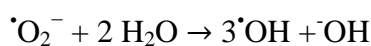
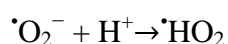
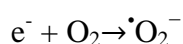
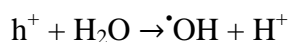
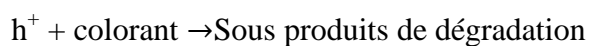
Le suivi par spectroscopie UV-visible de la photodégradation en présence de CZA4 sous les rayons UV<sub>365</sub> et solaire de la Rhodamine B et le cristal violet est présenté dans les figures VI.7 et VI.8 respectivement. Les résultats montrent la diminution progressive des bandes d'absorption dans la région UV et visible indiquant la destruction des cycles aromatiques et les groupements chromophores pour les deux colorants. En effet après 90 minutes d'irradiation, l'intensité de ces bandes atteint le zéro, ce qui nous amène à conclure que les molécules de la Rhodamine B et le cristal violet sont dégradées totalement. Par ailleurs, la dégradation sous l'irradiation ultra violette est légèrement plus rapide par rapport à celle sous les rayons solaires.

Le mécanisme de la photodégradation des colorants a été proposé par différentes études [25]. Dans notre cas, la dégradation de la Rhodamine B et le cristal violet peut suivre les étapes ci-après:

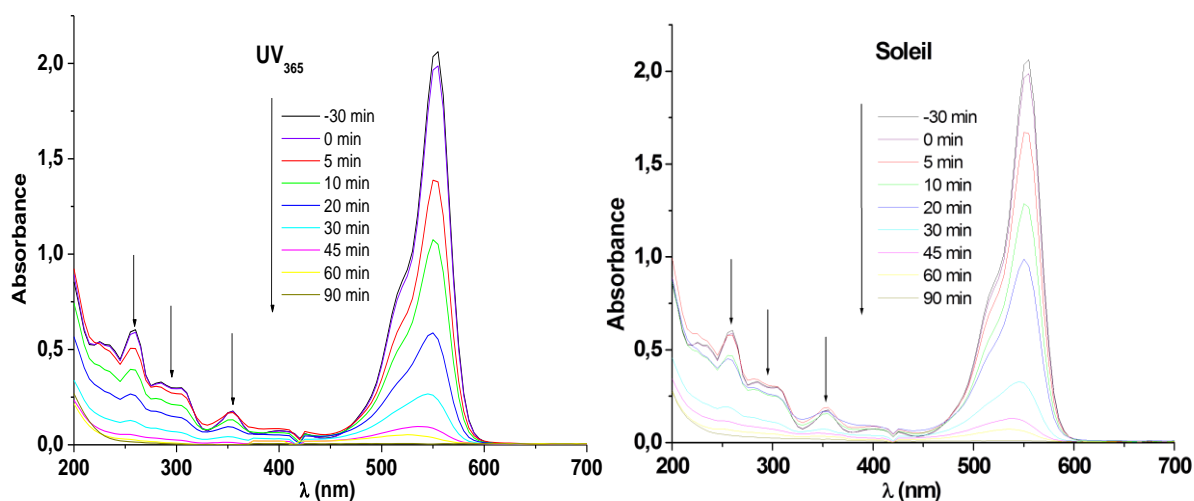
- 1- Lorsque le catalyseur CZA4 est irradié, des paires  $e^-/h^+$  sont photo-générés selon la réaction suivante :



2- Les paires  $e^-/h^+$  peuvent réagir directement avec la molécule du colorant ou avec de l'eau et l'oxygène dissous en produisant les espèces radicalaires comme :  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{HO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  responsable de la dégradation des colorants.



Colorant +  $\{\cdot\text{OH}, \cdot\text{O}_2^-, \cdot\text{HO}_2 \text{ ou } \text{OH}^-\}$   $\rightarrow$  produits intermédiaires  $\rightarrow$  minéralisation



**Figure VI.7** Cinétique de la photodégradation catalytique de la Rhodamine B à 10 mg/l en présence du CZA4 sous les deux sources d'irradiation.

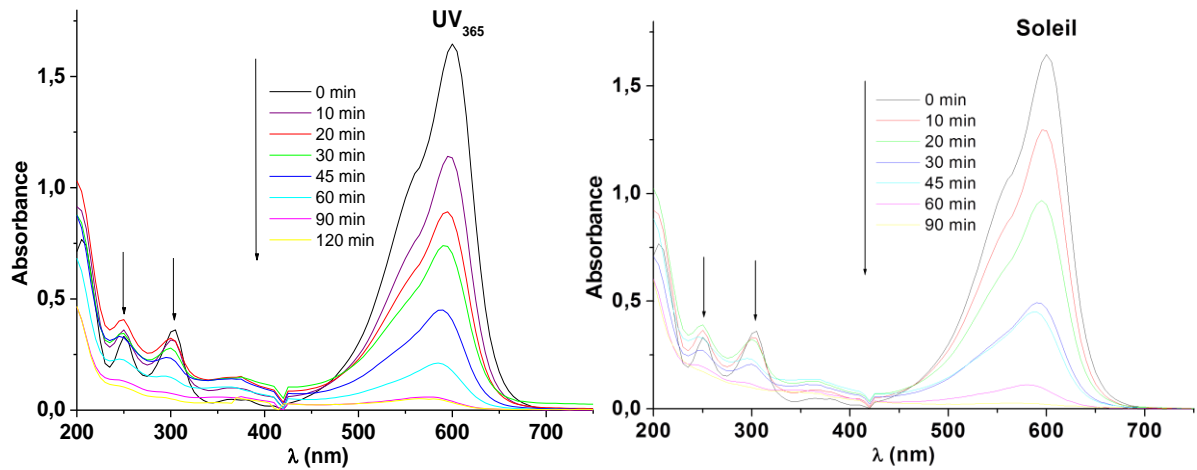


Figure VI.8 Cinétique de la photodégradation catalytique du cristal violet à 10 mg/l en présence du CZA4 sous les rayons UV<sub>365</sub> et solaire.

#### VI.3.4.3 Effet de la concentration du substrat

La cinétique de décoloration des deux colorants à différentes concentration initiales (4 à 16 mg/l) sous l'irradiation UV<sub>365</sub> et en présence du CZA4 est représentée dans la figure VI.8. D'après les courbes obtenues, il apparait que le temps de la photodégradation est proportionnel avec la concentration initiale. En revanche, la décoloration de la rhodamine B est totale même pour 16 mg/l après 90 min d'exposition aux radiations traitement, alors qu'elle est de 88,5% pour le cristal violet ce qui indique que la dégradation de la rhodamine B est plus rapide que celle du cristal violet.

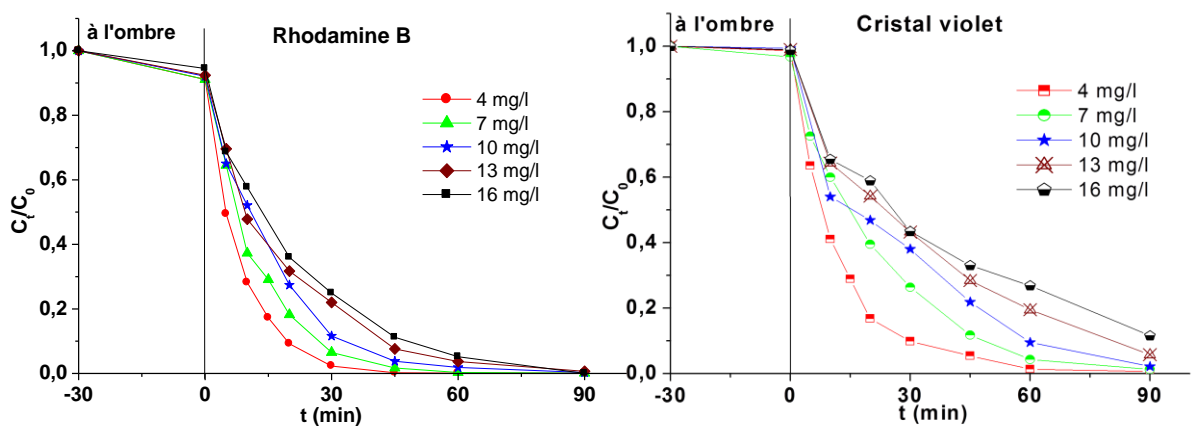


Figure VI.8 Cinétique de la photo-décoloration de la Rh-B et le CV traités par UV<sub>365</sub>/CZA4 à différentes concentrations initiales

#### VI.3.4.4 Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation

Selon la littérature, la cinétique de la photo-décoloration des polluants organiques est décrite par la réaction d'ordre un [26-28] dont sa vitesse est exprimée par la formule suivante:

$$V = \frac{-dc}{dt} = K_{app} C$$

Avec:

V: Vitesse de la décoloration photocatalytique ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$K_{app}$ : Constante apparente de décoloration ( $\text{min}^{-1}$ ).

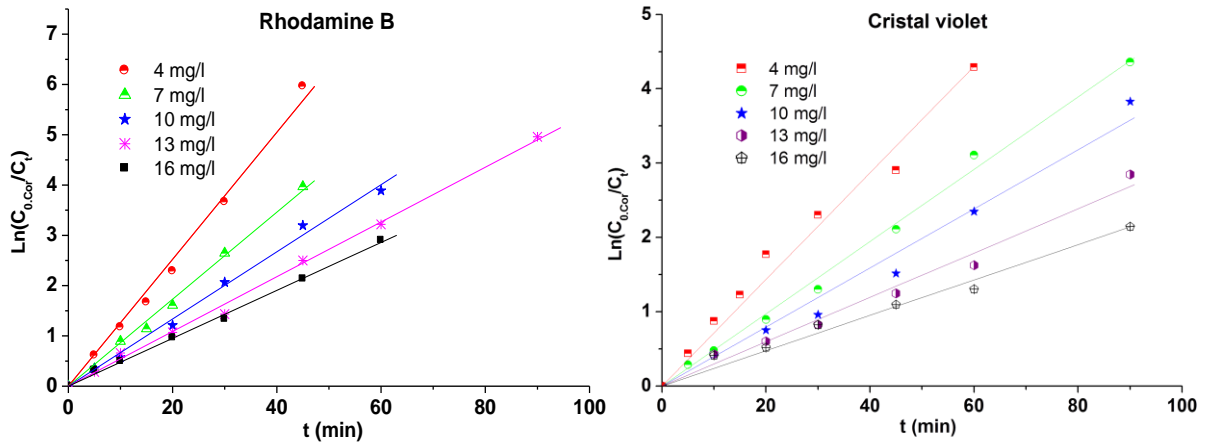
C: Concentration en solution du colorant (mg/l).

t: temps d'irradiation (min).

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites  $C_t=C_{0.cor}$  quand  $t = 0$ ) l'équation devient sous la forme suivante :

$$\text{Ln} \frac{C_{0.cor}}{C_t} = K_{app} t$$

L'application du modèle de pseudo premier ordre sur la photo-décoloration de la Rhodamine B et le cristal violet sous l'irradiation  $\text{UV}_{365}$  et en présence du matériau CZA4 pour les différentes concentrations initiales est illustrée dans la figure VI.9. Les tracés de  $\text{Ln} \frac{C_{0.cor}}{C_t}$  en fonction du temps d'irradiation t des deux colorants sont des droites linéaires, indiquant l'adéquation de ce modèle sur la photo-décoloration par le système  $\text{UV}_{365}/\text{CZA4}$ .



**Figure VI.9** Cinétique du pseudo premier ordre de la photo-décoloration catalytique (CZA4) de la Rhodamine B et le cristal violet sous les rayons UV<sub>364</sub>.

Les valeurs de la constante apparente, la vitesse initiale de la photo-décoloration « $V_0$ » et le temps de demi-réaction « $t_{1/2}$ » (correspondant au temps nécessaire à la disparition de la moitié de la concentration initiale) sont regroupés dans le tableau VI.2. L'analyse de ces résultats confirme que la photo-décoloration catalytique de la Rh-B et le CV suit une cinétique du pseudo premier ordre dont les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieures à 0,981. On constate également que  $V_0$  et  $t_{1/2}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. La comparaison de ces deux paramètres pour la concentration initiale de 10 mg/l traitée sous les deux sources d'irradiations montre que l'efficacité du catalyseur CZA4 est presque identique.

**Tableau VI.2** Les paramètres cinétique de la photo-décoloration de la Rhodamine B et le cristal violet traités sous l'irradiation UV<sub>365</sub> en présence du CZA4.

Colorant	Système	C <sub>0</sub> (mg/L)	t <sub>1/2</sub> (min)	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	V <sub>0</sub> (mg/l.min)	R <sup>2</sup>
Rh-B	UV <sub>365</sub> /CZA4	4	5,839	0,1187	0,4586	0,985
		7	8,013	0,0865	0,5449	0,997
		10	10,376	0,0668	0,6157	0,994
		13	12,742	0,0544	0,6541	0,997
		16	14,779	0,0469	0,7111	0,996
	Solaire/CZA4	10	11,808	0,0587	0,5409	0,987
CV	UV <sub>365</sub> /CZA4	4	10,763	0,0644	0,2541	0,989
		7	14,262	0,0486	0,3291	0,995
		10	18,938	0,0366	0,3635	0,981
		13	23,260	0,0298	0,3833	0,984
		16	27,289	0,0254	0,4015	0,991
	Solaire/CZA4	10	14,351	0,0483	0,4797	0,993

Dans la photocatalyse hétérogène, le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est largement admis pour décrire la cinétique réactionnelle de l'oxydation des polluants organiques en solution aqueuse [29-32]. Ce modèle repose sur le fait que la cinétique réactionnelle est intimement liée au phénomène de surface ainsi il permet d'évaluer la vitesse de dégradation des polluants organiques qui sont dans notre cas la Rhodamine B et le cristal violet. L'expression de la vitesse de la réaction du modèle L-H s'écrit:

$$V_0 = K_{app}C_0 = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_0}{1 + K_{ads} C_0}$$

Avec:

V<sub>0</sub>: la vitesse initiale de dégradation (mg/l. min).

K<sub>L-H</sub>: la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (mg/l. min).

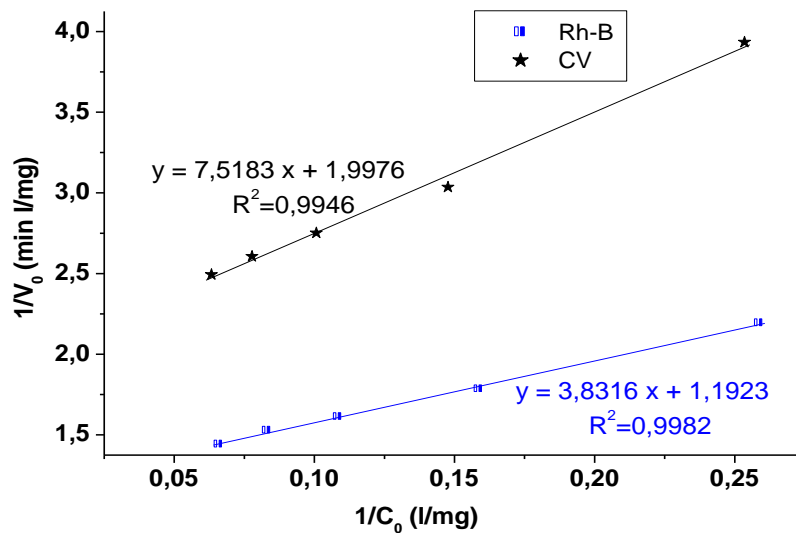
K<sub>abs</sub>: la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en l/mg.

C<sub>0</sub>: la concentration initiale de la solution (mg/l).

La linéarisation de la formule ci-dessus, nous donne:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{K_{L-H}}$$

Cette dernière équation nous permet de déterminer les constantes  $K_{L-H}$  et  $K_{abs}$  en traçant l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale. La représentation graphique de la photo-dégradation de la Rhodamine B et le cristal violet selon le modèle linéaire de L-H est illustrée dans la figure VI.10. Il en ressort que la cinétique de la photo-oxydation des colorants est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.



**Figure VI.10** Application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood sur la photo-dégradation des deux colorants traités par  $UV_{364}/CZA4$ .

A partir de l'équation des droites tracées, les valeurs des constantes  $K_{L-H}$  et  $K_{abs}$  ont été calculés et rassemblées dans le tableau VI.3. En comparant les résultats de la constante  $K_{L-H}$ , il apparaît que la Rhodamine B se dégrade mieux que le cristal violet en présence de CZA4 ce qui confirme nos conclusions précédentes. Par ailleurs, la valeur de la constante d'adsorption de la Rh-B est supérieure à celle de CV indiquant une bonne affinité entre la Rh-B et le catalyseur CZA4.

Tableau VI.3 Les valeurs des constantes du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Colorants	$K_{L-H}$ (mg/l.min)	$K_{ads}$ (l/mg)	$R^2$
Rhodamine B	0,8387	0,3112	0,998
Cristal violet	0,5006	0,2657	0,995

### VI.3.5 Etude de la réutilisation du photo-catalyseur

Les résultats de la réutilisation du matériau CZA4 pour quatre cycles sous l'irradiation ultra violette et solaire sont représentés sous forme des histogrammes dans les figures VI.11 pour la Rhodamine B (10 mg/l) et VI.12 pour le cristal violet (10 mg/l). L'efficacité photo-catalytique de CZA4 est diminuée légèrement après la première utilisation (d'environ 10%) par la suite le photo-catalyseur présente une bonne stabilité jusqu'à la quatrième utilisation.

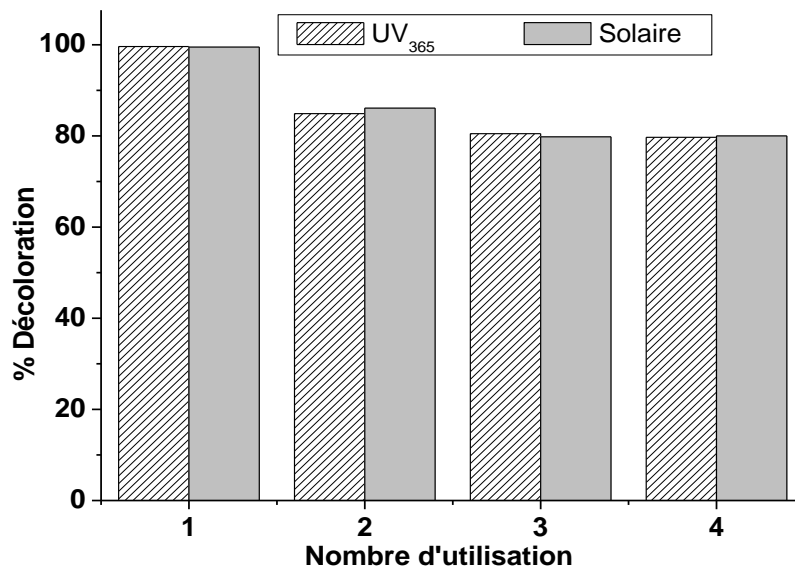
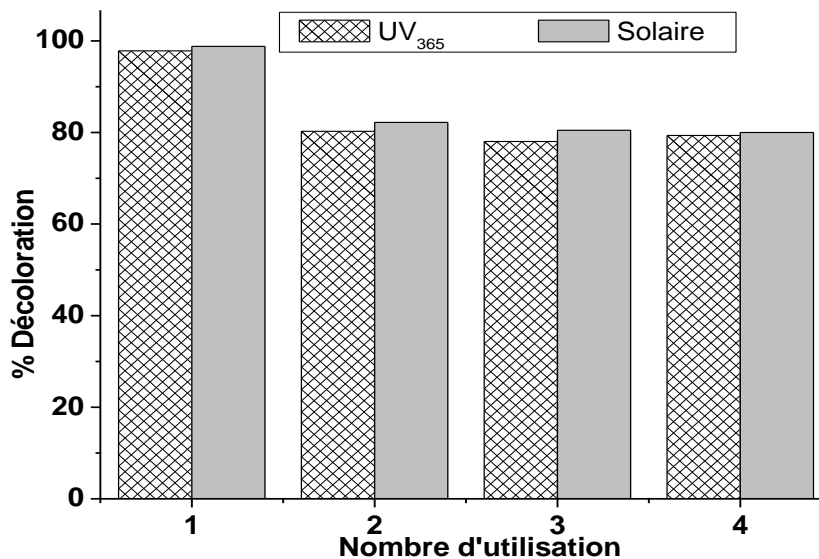


Figure VI.11 Etude de la réutilisation de CZA4 dans photo-décoloration de la Rhodamine B sous deux sources d'irradiation et pour quatre cycles.



**Figure VI.12** Le taux de la photo-décoloration du cristal violet sous UV<sub>365</sub> et soleil après la réutilisation du CZA4 pour quatre cycles.

#### VI.4 Conclusion

Le matériau calciné CZA4 a été testé comme photo-catalyseur dans la décoloration de deux colorants cationiques en solution aqueuse en utilisant de l'irradiation ultra violette à 365 nm et solaire. L'étude d'adsorption à l'obscurité révèle que la Rhodamine B et le cristal violet possèdent une faible affinité vis-à-vis du catalyseur, ainsi que l'influence des rayons UV<sub>365</sub> et solaire sur la décoloration des colorants montre leurs caractère récalcitrant. Par ailleurs, les colorants ont été totalement oxydés au bout de 90 minutes en présence du CZA4 sous les deux sources d'irradiation. La cinétique de la photo-décoloration et la photodégradation suivent le modèle du pseudo premier ordre et celui du Langmuir-Hinshelwood. L'efficacité photo-catalytique du CZA4 dans la décoloration de la Rhodamine B et le cristal violet a été testée sous les rayons UV<sub>365</sub> et solaire pour quatre cycles et montre une bonne stabilité de ce matériau.

## Références

- [1] Z. Ding, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4815-4820.
- [2] W. Cun, Z. Jincai, W. Xinming, M. Bixian, Sh. Guoying, P. Ping'an, F. Jiamo, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 269-279.
- [3] I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopoulou, Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 345-355.
- [4] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 269-278.
- [5] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano, M. Schiavello, Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3303-3310.
- [6] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, Tunable Photocatalytic Selectivity of Hollow TiO<sub>2</sub> Microspheres Composed of Anatase Polyhedra with Exposed {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11914-11916.
- [7] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López-Munoz, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, A.M. Venezia, Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO<sub>2</sub> Systems. 1. Surface and Bulk Characterization, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1026-1032.
- [8] J. Yu, X. Yu, Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4902-4907.
- [9] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581-590.
- [10] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. DíazGóngora, G. Mendoza, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials, *Catal. Tod.* 150 (2010) 353-357.
- [11] K. M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of azo dyes, *J. Chem. Eng.* 179 (2012) 131-139.

- [12] S-J. Xia, F-X. Liu, Z-M. Ni, J-L. Xue, P-P. Qian, Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B, *J. Coll. Interface Sci.* 405 (2013) 195–200.
- [13] K. Morimoto, K. Tamura, S. Anraku, T. Sato, M. Suzuki, H. Yamada, Synthesis of Zn–Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products, *J. Solid State Chem.* 228 (2015) 221–225.
- [14] K. Abderrazek, F. S. Najoua, E. Srasra, Synthesis and characterization of [Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity, *App. Clay Sci.* 119, (2016) 229–235.
- [15] M. R. Longmire, M. Ogawa, Y. Hama, N. Kosaka, C. A. S. Regino, P. L. Choyke, H. Kobayashi, Determination of optimal rhodamine fluorophore for in vivo optical imaging, *Bioconjugate Chem.* 19 (2008) 1735–1742.
- [16] T. Nguyen, M. B. Francis, Practical synthetic route to functionalized rhodamine dyes, *Organic Letters* 5 (2003) 3245–3248.
- [17] X. Su, X. Li, J. Li, M. Liu, F. Lei, X. Tan, P. Li, W. Luo, Synthesis and characterization of core–shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food, *Food Chem.* 171 (2015) 292–297.
- [18] China Food and Drug Administration (CFDA). Le lien: <http://www.sfda.gov.cn/WS01/CL0001/>.
- [19] K. P. Singh, S. Gupta, A.K. Singh, S. Sinha, Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach, *J Hazard Mater.* 186 (2011) 1462–1473.
- [20] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 295–300.
- [21] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, M. Nazim, H-S. Shin, Rapid photocatalytic degradation of crystal violet dye over ZnO flower nanomaterials, *Mater. Letters* 96 (2013) 228–232.
- [22] T. Soltani, M. H. Entezari, Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation, *J. Chem. Eng.* 223 (2013) 145–154.
- [23] G. Chen, S. Qian, X. Tu, X. Wei, J. Zou, L. Leng, S. Luo, Enhancement photocatalytic degradation of Rhodamine B on nanoPt intercalated Zn–Ti layered double hydroxides, *Applied Surface Science* 293 (2014) 345–351.

- [24] M. A. Hasnat, M. M. Uddin, A. J. F. Samed, S. S. Alam, S. Hossain, Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase  $\text{TiO}_2$  and ZnO surfaces. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 471–477.
- [25] S. Rasalingam, R. Peng, R. T. Koodali, An insight into the adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B in periodic mesoporous materials, *Appl. Catal. B: Environ.* 174-175 (2015) 49–59.
- [26] R. Mathew, S.U. Khan, J. Agric, Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents, *J. Agric. Food. Chem.* 44 (1996) 3996-4000.
- [27] A. E. Kinkennon, D. B. Green, B. Hutchinson, A. E. Kinkennon, D. B. Green, B. Hutchinson, The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the  $\text{TiO}_2$ -mediated photodecomposition of Basagran, Diquat, and Diuron, *Chemosphere*, 31 (1995) 3663-3671.
- [28] A. C. Gerecke, S. Canonica S. R. Muller, M. Scharer, R. P. Schwarzenbach, Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenyl urea herbicides in lakes, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3915-3923.
- [29] H. Hentit, M. R. Ghezzar, M. Womes, J. C. Jumas, A. Addou, M.S. Ouali, Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing alumino phosphate molecular sieves, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 390 (2014) 37–44.
- [30] L. Song, S. Zhang, Q. Wei, Porous  $\text{BiOI}$  sonocatalysts: hydrothermal synthesis, characterization, sonocatalytic, and kinetic properties, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1193–1197.
- [31] S. M. Sun, W.Z. Wang, L. Zhang, L. Zhou, W.Z. Yin, M. Shang, Visible light induced efficient contaminant removal by  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ , *J. Environ. Sci. Technol.* 43, (2009) 2005–2010.
- [32] X. Xiang, L. Xie, Z. Li, F. Li, Ternary  $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$  heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 222–229.



## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail s'inscrit dans une perspective de contribution dans le domaine environnemental. C'est ainsi qu'il a été constaté que les eaux chargées en polluants organiques toxiques et non biodégradables tels que les colorants synthétiques, occasionnent des sérieux problèmes. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à l'élimination de ce type de contaminants.

L'objectif de ce travail était de synthétiser des matériaux de type Hydroxydes Doubles Lamellaires "HDL" et d'étudier leurs efficacités dans le traitement des eaux colorées par des techniques différentes:

- l'adsorption des colorants anioniques : le carmine indigo «CI» et le vert Bezanyl-F2B «F2B».
- La dégradation par la photocatalyse hétérogène des colorants cationiques : la Rhodamine B «Rh-B» et le cristal violet «CV».

La préparation des trois matériaux a été réalisée par la méthode de co-précipitation à pH constant en utilisant un métal divalent ( $Zn^{2+}$ ) et des métaux trivalents ( $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ ) avec les rapports molaires suivants:  $Zn/Al=2$  et  $3$  et  $Zn/(Al+Fe)= 3/(0,85+0,15)$ . Les HDL obtenus (ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT) ont été traités thermiquement à  $500^{\circ}C$  (CZAF3, CZA3 et CZA4). Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX, IR, BET, ATD/ATG et MEB. Ces caractérisations ont révélées l'obtention de la phase HDL bien cristallisée ainsi qu'après la calcination, elles ont montrés par ailleurs la formation des oxydes métalliques mixtes, l'augmentation de la surface spécifique et la diminution de la taille des particules.

En ce qui concerne la première technique citée plus haut, les matrices préparées ont été exploitées dans la sorption de carmin indigo (CI) et le vert Bezanyl-F2B (F2B) en solution aqueuse. L'étude a montré que l'élimination par CZAF3, CZA3 et CZA4 est de 11,2 à 49,7 fois supérieure à celle obtenue par ZAF3-HT, ZA3-HT et ZA4-HT, ce qui confirme que l'élimination par la propriété effet mémoire est meilleure. La rétention de ces colorants par les matériaux calcinés a été confirmé par les analyses DRX et IR où leurs molécules ont été

## Conclusion Générale

insérées dans l'espace interlamellaire (effet mémoire) engendrant une nette augmentation dans la distance séparant les deux feuillets.

La cinétique et l'isotherme de la sorption de CI et F2B obéissent au modèle cinétique du pseudo second ordre et au modèle de Langmuir respectivement. Par ailleurs, les capacités maximales d'adsorption  $Q_{\max}$ , montrent que le colorant F2B est mieux adsorbé par rapport au CI par les trois matériaux calcinés CZAF3, CZA3 et CZA4 ainsi que CZAF présente une bonne affinité vis-à-vis les colorants ( $Q_{\max-CI} = 526,32\text{mg/g}$  et  $Q_{\max-F2B} = 1498,15\text{ mg/g}$ ).

Ces résultats suggèrent que les HDL calcinés peuvent éliminer une charge importante des colorants anioniques. L'étude de la sorption a montré également que le processus d'élimination est indépendant du pH de la solution et la nature de la sorption est spontanée et probablement une physisorption. La régénération de CZAF3, CZA3 et CZA4 a révélé que ces matériaux peuvent être réutilisés pour au moins deux cycles.

La deuxième technique de traitement est la photocatalyse hétérogène à base de CZA4 appliquée sur la dégradation des colorants cationiques (Rhodamine B «Rh-B» et cristal violet «CV») sous deux sources d'irradiation: ultra violette à 365 nm et solaires. La photolyse directe des colorants par ces irradiations montre que le taux de décoloration n'accède pas les 28%, ce qui indique leurs caractère récalcitrant. Par ailleurs, l'efficacité du traitement a été nettement améliorée en présence du CZA4 où les colorants ont été totalement décolorés et dégradés après 90 minutes d'exposition aux irradiations  $UV_{365}$  ou solaire. En revanche, la photodégradation des deux colorants sous les rayons  $UV_{365}$  en utilisant ce matériau avant la calcination (ZA4-HT), a été également testée. Il en résulte l'absence d'une activité photocatalytique du ZA4-HT. Par ailleurs, l'étude d'optimisation de la masse du CZA4 a révélée que la dose était de 1g/l pour les deux colorants.

La cinétique de la photo-décoloration et la photo-dégradation suivent le modèle du pseudo premier ordre et celui du Langmuir-Hinshelwood. Le matériau CZA4 a montré également une stabilité photocatalytique dans la décoloration de la Rhodamine B et le cristal violet testée sous les rayons  $UV_{365}$  et solaires pour quatre cycles.

En perspective, nous envisageons de poursuivre ce travail en utilisant des méthodes d'analyses confirmant l'étape de minéralisation des colorants.

## ***Conclusion Générale***

Tester l'efficacité des matériaux préparés dans d'autres techniques du traitement des eaux colorées ainsi d'étudier l'effet de la température de calcination sur le taux de décoloration que ce soit par le processus d'adsorption ou par la photocatalyse hétérogène.

Synthétiser des hydrotalcites modifiées en vue d'obtenir des matériaux à grandes sélectivités vis-à-vis certains polluants (phénol, chlorophénol, pesticides, métaux lourds...etc).