



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**  
**Département de Chimie**  
**Filière : Chimie**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie  
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

Élimination d'un polluant par un hydroxyde double  
lamellaire en solution aqueuse

Etudiant(e) : « **Smail Khadidja** »

Encadrant(e) : « **BESSAHA Hassiba** »

Année Universitaire 2017-2018

# Remerciements

Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein du laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM) de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Mostaganem.

Tous d'abord, je remercie mon grand Dieu le tout puissant pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour que je puisse accomplir ce modeste travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadrante Madame BESSAHA Hassiba, maitre de conférences et membre de laboratoire LVM à l'Université de Mostaganem pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur BOURAADA Mohamed, Professeur au département de chimie à la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem, pour leurs précieux conseils qui m'ont permis d'acquérir une grande expérience.

Je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire LVM. Un grand merci pour leur collaboration, leur aide, leur amitié et les bons moments passés ensemble qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Enfin, j'exprime mes reconnaissances les plus sincères à toute personne qui m'a encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de cet mémoire.

Merci à tous

# Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu acheuver ce modeste travail que je dédie :

A qu' il me donné la lumière d'une belle vie, mes chers et aimable parents pour toute l'aide qu'ils nous ont procuré, pour leur amour, leur patience et leur soutien durant des années d'études.

A tous mes Frères : **ABDERAHMEN , MOUHAMED LAMINE** et **AHMED**.

A ma très cher Sœur :**FATIMA**

A mes grands-parents.

A toutes ma famille.

A toute la promotion de la cinquième année LMD  
**2017-2018**.

A toutes mes amies sans exception.

A tout ce qui me sont chers.

**KHADIDJA**

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **Chapitre I : Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires**

I.1. Introduction	3
I.2. La découverte des HDLs	4
I.3. Structure des hydrotalcites	4
I.4. Méthodes de synthèse des HDLs	5
I.4.1. Coprécipitation	6
I.4.2. Voie hydrothermale	6
I.4.3. Méthode Sel + oxyde	6
I.5. Modification des HDLs	6
I.5.1. Echange anionique	6
I.5.2. Reconstruction	7
I.6. Applications des HDLs	7
I.6.1. Applications en catalyse	8
I.6.2. Applications médicales	8
I.6.3. Applications environnementales	8
I.6.4. Applications biochimiques	8

## **Chapitre II : Généralité sur les colorants**

II.1. Introduction	9
II.2. Généralité sur les colorants	9
II.3. Classification chimique des colorants	10
II.3.1. Les colorants azoïques	10
II.3.2. Les colorants anthraquinoniques	10
II.3.3. Les colorants indigoïdes	11
II.3.4. Les colorants xanthènes	11
II.3.5. Les phtalocyanines	12

II.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés	12
II.3.7. Les colorants triphénylméthanes	13
II.4. Toxicité des colorants	13
II.5. Utilisation et application des colorants	14

### Chapitre III : Notions fondamentales sur l'adsorption et la photocatalyse hétérogène

III.1. Introduction	15
III.2. Adsorption	15
III.2.1. Phénomène d'adsorption	15
III.2.1.a. Définition	15
III.2.1.b. Mécanisme d'adsorption	15
III.2.2. Les différents types d'adsorption	16
III.2.2.a. Adsorption physique (ou physisorption)	16
III.2.2.b. Adsorption chimique (ou chimisorption)	17
III.2.3. Isotherme d'adsorption	17
III.2.3.a. Isotherme de Langmuir	18
III.2.3.b. Isotherme de Freundlich	19
III.2.4. Modèles cinétiques	19
III.2.4.a. Modèle de pseudo-premier ordre	19
III.2.4.b. Modèle de pseudo-second ordre	20
III.2.5. Détermination des paramètres thermodynamiques	21
III.3. photocatalyse hétérogène	22
III.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène	22
III.3.2. Photocatalyseurs ou semi-conducteurs	23
III.3.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood	24

### Chapitre IV : Élimination d'un colorant anionique par une hydrotalcite de synthèse

IV.1. Introduction	26
IV.2. Synthèse de matériaux	26
IV.2.1. Produits utilisés	26
IV.2.2. Synthèse du matériau ZA4-HT et de son produit calciné CZA4	26
IV.3. Caractéristiques d'un colorant bleu brillant G (BBG)	27
IV.4. Détermination de la longueur d'onde maximale expérimentale du BBG	28

IV.5. Etude cinétique de l'élimination du colorant bleu brillant G par CZA4	29
Résultats et discussion	30
IV.6. Modélisation des résultats de la cinétique	31
Résultats et discussion	32
IV.7. Effet du pH sur la fixation du BBG par CZA4	32
Résultats et discussion	33
IV.8. Isotherme d'adsorption de BBG par CZA4 et ZA4-HT	33
Résultats et discussion	34
Résultats et discussion	36
IV.9. Effet de la température sur l'élimination du colorant bleu brillant G par CZA4	37
Résultats et discussion	38

## **Chapitre V : Photodégradation catalytique d'un colorant cationique en présence de CZA4**

V.1. Introduction	39
V.2. Caractéristiques d'un colorant cristal violet (CV)	39
V.3. Détermination de la longueur d'onde maximale du CV	40
V.4. L'adsorption du cristal violet à l'obscurité	41
Résultats et discussion	42
V.5. Photolyse directe du CV	42
Résultats et discussion	43
V.6. Effet de la concentration sur la photo-décoloration du cristal violet	43
Résultats et discussion	44
Modélisation de la cinétique de la photo-décoloration	44
Résultats et discussion	46
Résultats et discussion	47
V.7. Cinétique de la photodégradation du Cristal Violet par CZA4	47
Résultats et discussion	48

## **Conclusion générale**

## **Références bibliographiques**

# Introduction Générale

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est une ressource naturelle primordiale à la survie des êtres humains, la faune et la flore. Cette matière est considérée comme un solvant universel, grâce à son abondance presque gratuit et son non toxicité, utilisée dans les différents secteurs industriels. Malheureusement, plus de 90% des activités industriels rejettent quotidiennement leurs effluents, chargés en polluants solubles et insolubles, sans aucun traitement préalable. Par conséquence, les milieux récepteurs à savoir : les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, sont dégradés progressivement en provoquant une perturbation des équilibres de l'écosystème.

Les contaminants solubles sont nombreux et peuvent être de natures organiques ou inorganiques. On peut citer les métaux lourds, les colorants, les hydrocarbures, les pesticides,...etc.

Les colorants synthétiques sont considérés comme une part importante dans cette pollution organique, souvent utilisés dans de nombreux secteurs industriels (domaine automobile, chimique, papeterie, textile...etc.). Des études ont montrés que ces rejets colorés induisent des maladies graves comme le cancer. Ces conséquences nuisibles nous imposent avec acuité de réduire ou éliminer la charge polluante par des traitements adéquats.

Dans cette perspective, une nouvelle matrice a été synthétisée et appliquée à l'élimination des colorants toxiques en solution aqueuse. Le matériau, appartenant à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), est préparé à base du zinc et d'aluminium dont leur synthèse est facile et peu coûteuse [1].

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité du matériau synthétisé, noté CZA4, dans l'adsorption, d'un colorant industriel anionique qui est le bleu brillant G (BBG), et dans la photocatalyse hétérogène sous les rayons ultra-violet à 365 nm d'un colorant cationique qui est le Cristal Violet (CV). L'investigation a porté sur l'effet de certains paramètres opératoires tels que : le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et la température.

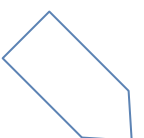
Le présent mémoire est subdivisé en cinq chapitres :

➤ Le premier chapitre présente un aperçu bibliographique sur les généralités des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).



- Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les colorants.
- Le troisième chapitre s'intéresse à des bases théoriques d'adsorption et de la photo-catalyse hétérogène.
- Le quatrième chapitre consiste à préparer le matériau CZA4 et de l'appliquer à l'élimination du colorant bleu brillant G (BBG) par la méthode d'adsorption.
- Le cinquième chapitre est consacré à la photodégradation catalytique du cristal violet (CV) sous l'irradiation UV (365 nm) en utilisant le matériau CZA4 comme un photocatalyseur.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.



# Chapitre I

## CHAPITRE I : GENERALITÉ SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

### I.1. Introduction

Les matériaux argileux sont parmi les matériaux les plus connus. Ils sont utilisés depuis l'antiquité par nos ancêtres dans différents domaines (matière de construction, traitement des chevaux et des peaux). A l'heure actuelle, leurs utilités sont étalées dans plusieurs domaines industriels, à savoir : alimentaire (clarification et purification des vins), papeterie, pharmaceutiques, cosmétiques, pétrolière, agricole...etc.[2].

Les argiles sont des matériaux de structure lamellaire dont il existe deux grandes classes d'argiles:

#### ➤ Les argiles cationiques

Les argiles cationiques sont des minéraux très répandues dans la nature. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques où l'espace interfoliaire est occupé par des cations compensateurs assurant la neutralité du matériau (figure I.1) [3].

#### ➤ Les argiles anioniques

L'abondance des argiles anioniques (figure I.1), appelés aussi hydrotalcites ou hydroxydes doubles lamellaires « HDLs », est rare dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [4]. Ces matériaux peuvent être utilisés tels quels ou, dans la plupart des cas, être préalablement calcinés avant utilisation.

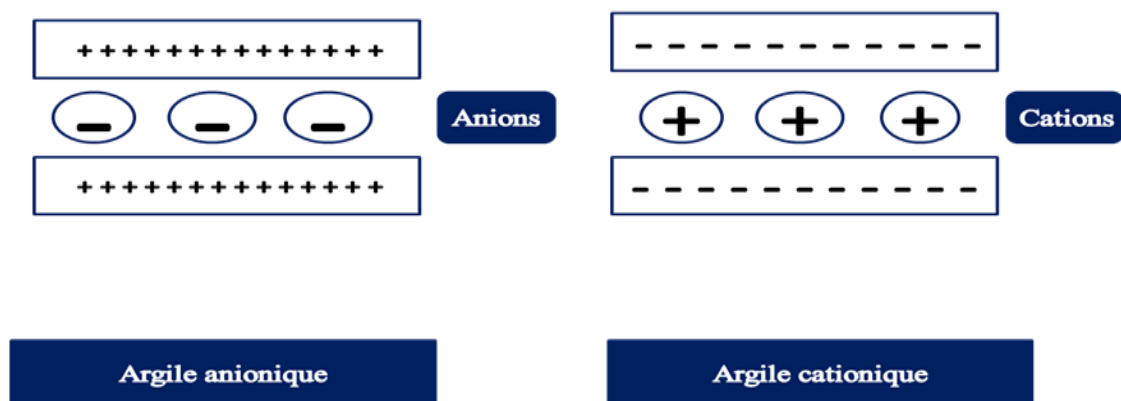
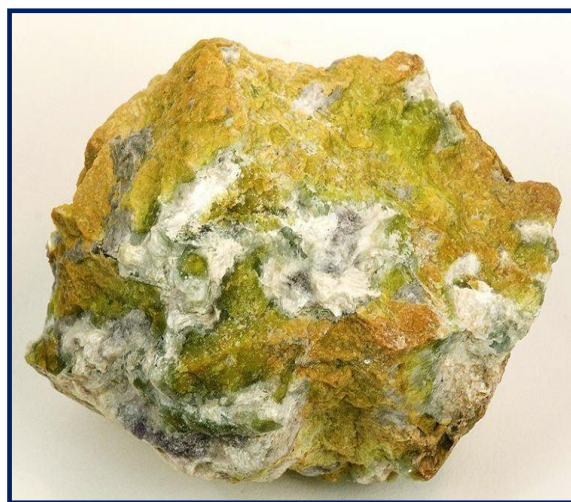


Figure I.1 : Schéma simplifié des argiles cationiques et anioniques.

## I.2. La découverte des HDLs

En 1842, Le minéralogiste Hochstetter a découvert les matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires en Suède [5]. Ces minéraux se présente dans la nature avec une couleur blanche nacré sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses (figure I.2).



**Figure I.2 :** Hydroxalcite.

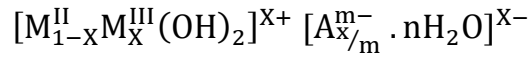
La stœchiométrie de l'hydroxalcite,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par le professeur E.Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie) [6]. En 1935, Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydroxalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base [7]. A partir des années 1960, la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Allman [8] et Taylor [9] qui montrent que les deux cations ( $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{+3}$ ) sont localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine interlamellaire .

## I.3. Structure des hydroxalcites

Les HDLs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalents. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition  $\text{M}(\text{OH})_2$  analogues à ceux de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La présence de métal trivalent conduit à des feuillets chargés positivement où l'électroneutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille [10]. Les feuillets hydroxylés de composition  $\text{M}(\text{OH})_2$  sont constitués des métaux  $\text{M}^{\text{II}}$  ou  $\text{M}^{\text{III}}$  disposés dans un plan médian

et de groupements OH<sup>-</sup> disposés de façon coplanaire. Ces derniers constituant les sommets d'octaèdre dont le centre est occupé par l'atome M<sup>II</sup> ou M<sup>III</sup>.

La formule générale des HDLs est la suivante [11] :



Avec :

- M<sup>II</sup> et M<sup>III</sup> désignent les cations di et trivalents du feuillet.
- A<sup>m-</sup> désigne l'espèce anionique interfoliaire et qui porte une charge négative égale à m.
- n est le nombre des molécules d'eau dans la distance interfeuillet.
- X = [M<sup>III</sup>] / ([M<sup>II</sup>] + [M<sup>III</sup>]) est le taux du métal trivalent. Pour les matériaux naturels, on trouve X de l'ordre 0,25. Dans les matériaux synthétiques, X prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [12].

Cette formulation fait la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes: le feuillet  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}$  et l'interfeuillet  $[A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$ . La Figure I.3, montre la structure d'un hydroxyde double lamellaire.

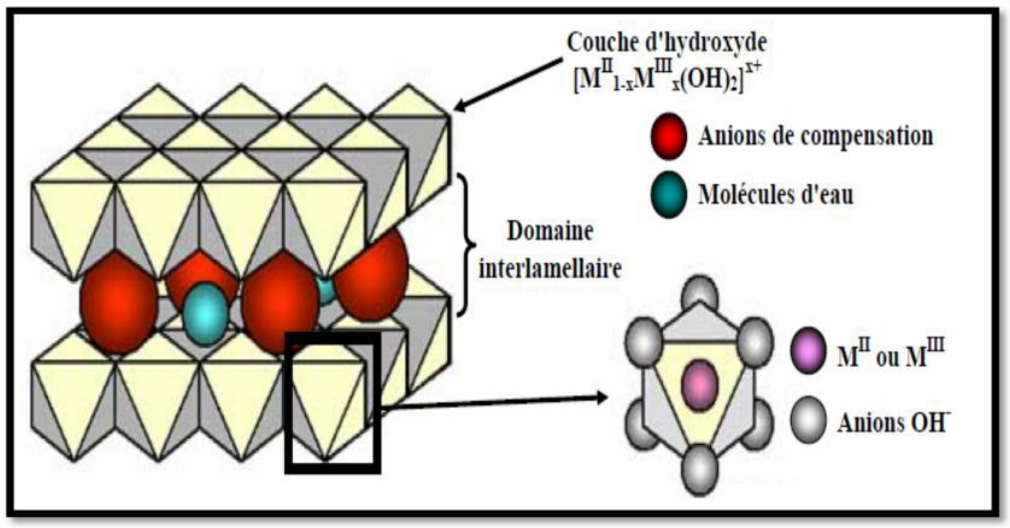


Figure I.3 : Structure des HDLs [13].

#### I.4. Méthodes de synthèse des HDLs

Les méthodes les plus utilisées de la synthèse des HDLs peuvent être réduites au nombre de trois.

### **I.4.1. Coprécipitation**

Cette méthode développée par Miyata [14], est la plus utilisée actuellement et consiste à précipiter de manière contrôlée une solution de sels des métaux par une solution basique (bases de Bronsted comme NaOH, LiOH, NH<sub>4</sub>OH, KOH). Le pH est maintenu constant par l'addition simultanée des deux réactifs.

Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [15].

### **I.4.2. Voie hydrothermale**

Les HDLs sont synthétisés par la méthode hydrothermale sous une pression et une température très élevée. Paush et al [16] décrivent les conditions de préparation de Mg-Al-CO<sub>3</sub> par ce procédé. Une suspension d'oxydes mixtes de magnésium et d'aluminium est chauffée à 100°C sous une pression d'environ 100 MPa. L'expérience nécessite un équipement spécifique et assez lourd.

### **I.4.3. 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 [17]. La préparation des HDLs par la voie sel + oxyde permet d'obtenir des phases bien cristallisées [18].

## **I.5. Modification des HDLs**

### **I.5.1. Echange anionique**

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des HDLs qui est la réaction d'échange anionique [19]. L'espèce anionique intercalée lors de la synthèse peut être remplacée par une autre sous agitation et sous atmosphère contrôlée. Généralement, ces espèces anioniques sont des ions carbonates, chlorures ou nitrates.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement lorsque l'affinité de l'anion à éliminer est plus forte que celle de l'anion à l'origine. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant [20]:



### I.5.2. Reconstruction

Il a été démontré que la calcination des phases HDL à une température de l'ordre de 500 C° en générale, conduit à la formation des oxydes métalliques mixtes qui peuvent reconstruire la phase HDL [21] par une simple remise en solution aqueuse contenant l'anion à insérer. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires.

Cette reconstruction se fait à température ambiante, à reflux ou encore en conditions hydrothermales. Cette technique est principalement utilisée pour intercaler des molécules aromatiques volumineuses difficiles à intercaler par d'autres moyens [22].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination.

La figure I.4 résume les deux techniques de modifications des HDLs.

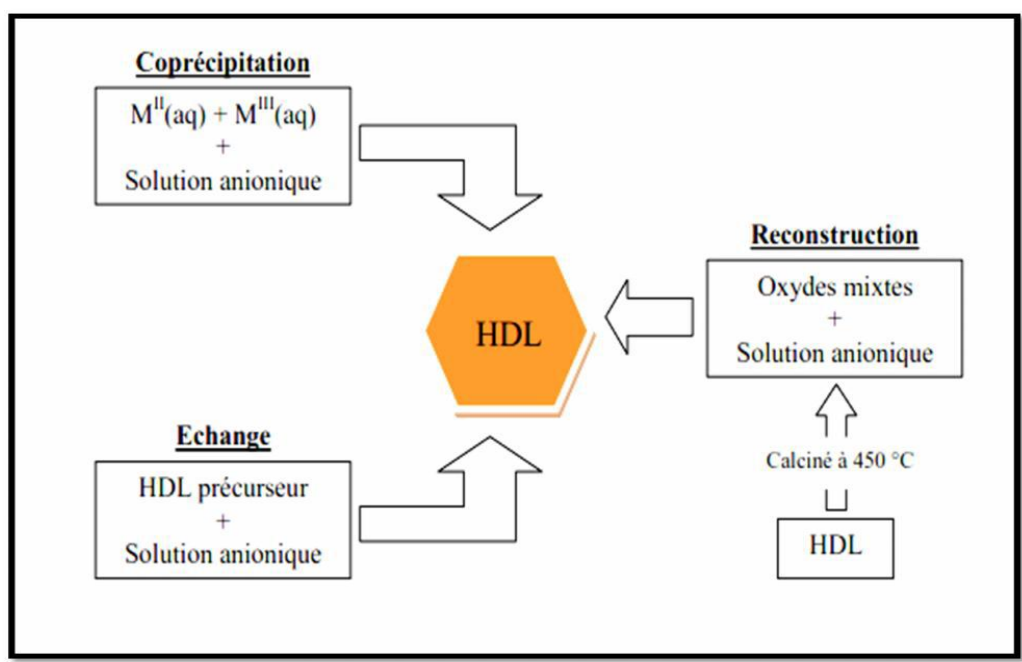


Figure I.4 : Méthodes de modification des HDLs [23].

### I.6. Applications des HDLs

Les phases HDLs suscitent beaucoup d'intérêt de leurs propriétés originales et font l'objet d'études dans des domaines très variés. Leurs principaux domaines d'applications sont cités ci-après :

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

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [19].

La réaction de condensation de l'acétaldéhyde est parmi les réactions les plus étudiées; plusieurs travaux [24] traduisent la grande activité catalytique et la haute sélectivité des oxydes mixtes provenant de la calcination des HDL lors de cette réaction en comparaison de catalyseurs classiques.

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [25].

### **I.6.2. Applications médicales**

Dans le domaine médical, par exemple la phase [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac [26], alors que des phases à base de [Mg-Al-Fe] servent à la prévention et au traitement de maladies associées à des déficiences en fer [27].

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

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuille [28, 29]. Elles sont en effet utilisées pour la dépollution des sols et des eaux (minéraux, tension actifs, pesticides, colorant ...etc.) [23, 30, 31].

### **I.6.4. Applications biochimiques**

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [32].

# Chapitre II

## CHAPITRE II : GENERALITÉ SUR LES COLORANTS

### II.1. Introduction

Les colorants constituent une grande famille des composés organiques ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les différents tissus (cuirs, plastiques, papiers,...etc.). Généralement, ces matières sont issues d'une synthèse où leur structure chimique possède une ou plusieurs noyaux aromatiques.

Les colorants sont rejetés quotidiennement par les différents industries (textiles, lors de leur synthèse, alimentaires,...etc.) dans le milieu aquatique sans traitement préalable. Ils sont caractérisés par une structure chimique stable, non biodégradables et résistent l'autoépuration. Toutefois, la pollution par les colorants crée une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est toxique, mutagène et cancérogène même avec des faibles doses.

### II.2. Généralité sur les colorants

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (noyau aromatiques conjugué ou des complexes de métaux de transition) et groupes auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore [33]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau II-1 [34].

**Tableau II.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino(-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine(-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Déméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

### II.3. Classification chimique des colorants

Les colorants peuvent être classés selon différents critères. Dans cette partie, nous allons présenter un classement en se basant sur la structure chimique (la nature du groupement chromophore).

#### II.3.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [35]. La figure II.1 donne un exemple de colorant azoïque.

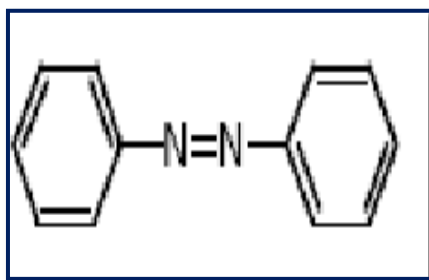


Figure II.1 : Exemple de colorant azoïque.

#### II.3.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (figure II.2) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [36].

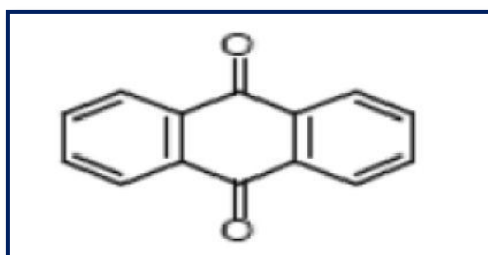


Figure II.2 : Structure d'un colorant anthraquinonique.

### II.3.3. Les colorants indigoïdes

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés dans la teinture des textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques, ainsi que dans les diagnostics médecine [37]. La figure II.3 présente le squelette d'un colorant indigoïde.

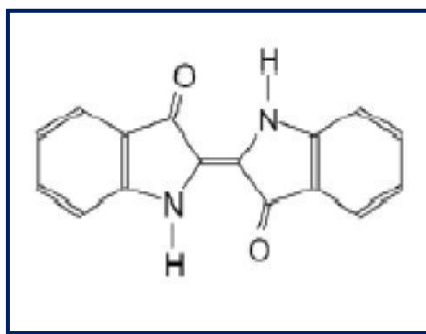


Figure II.3 : Structure de l'Indigo.

### II.3.4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ces colorants sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [36]. La structure du xanthène et de la fluorescéine est présentée dans la figure II.4.a et II.4.b respectivement.

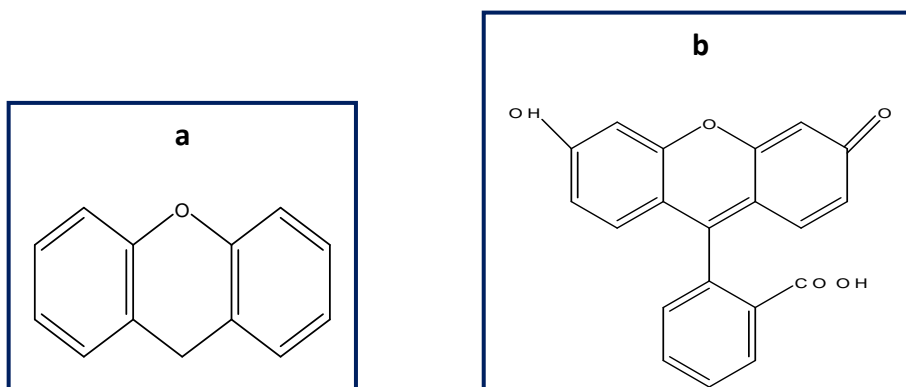
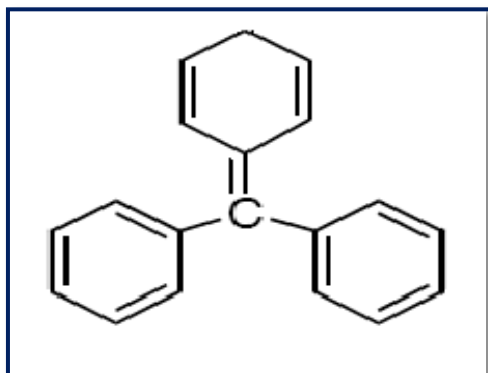


Figure II.4 : Structure de (a) : xanthène et (b) : la fluorescéine.



### II.3.7. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés (figure II.7) dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central.



**Figure II.7 :** Formule topologique du triphénylméthane.

## II.4. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe. L'ignorance des utilisateurs de leurs effets nuisibles a conduit à la destruction progressive de la nature. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

Il a été démontré par de nombreuses d'études [38] que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [39].

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [40].

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [41].

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [42].

## II.5. Utilisation et application des colorants:

A nos jours, l'utilisation des colorants s'est largement étalée et touche les grands domaines, à savoir [43] :

- l'industrie textile,
- l'industrie de matières plastiques,
- l'industrie du bâtiment : peintures,
- l'industrie pharmaceutique,
- l'industrie des cosmétiques,
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

# Chapitre III

## CHAPITRE III : NOTIONS FONDAMENTALES SUR L'ADSORPTION ET LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

### III.1. Introduction

La contamination par les matières colorantes constitue sans doute une destruction de l'équilibre écologique. Par conséquent, il s'avère nécessaire de traiter les effluents colorés par des techniques appropriées afin de limiter leurs effets nuisibles sur la faune ou la flore.

Dans ce chapitre, nous allons d'écrire deux différentes techniques appliquées aux traitements des eaux colorées. La première est l'adsorption qui est une technique appartenant aux méthodes conventionnelles et la seconde est la photocatalyse hétérogène qui est une méthode destructive de la famille des procédés d'oxydation avancés.

### III.2. Adsorption

Cette technique largement utilisée pour la séparation et la purification des effluents, dans des domaines très variés, allant des industries chimiques, aux applications environnementales [44]. Elle est efficace et simple à réaliser [45].

#### III.2.1. Phénomène d'adsorption

##### III.2.1.a. Définition

L'adsorption se produit à la surface d'un solide dans lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux établissent des liaisons afin de se fixer à la surface du support [46]. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [47].

L'adsorbant est caractérisé par une grande surface spécifique grâce à l'existence des pores dans le solide. Parmi les adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs, zéolithes, bentonites, ...etc.

##### III.2.1.b. Mécanisme d'adsorption

La rétention d'une espèce polluante en phase liquide ou gazeuse à la surface d'un adsorbant peut être résumée en trois étapes:

1) **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) de la solution vers la surface externe des particules du solide et l'adsorbat peut se fixer directement.

2) **Diffusion interne** : les molécules à éliminer pénètrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

3) **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme d'adsorption au sein d'un grain du solide est représenté dans la figure III.1

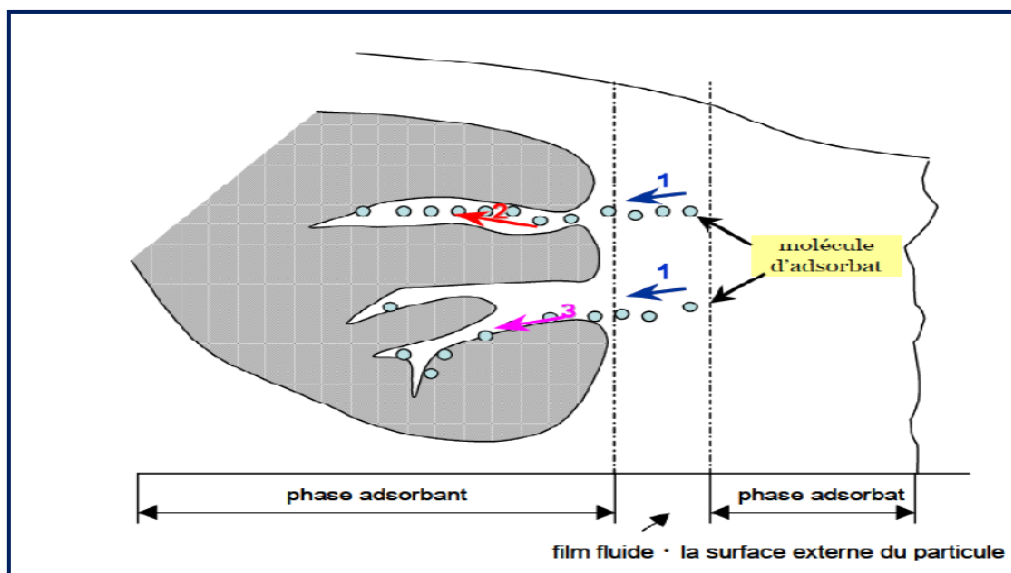


Figure III.1. Transfert et fixation d'un adsorbat sur un grain de solide [48].

### III.2.2. Les différents types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

#### III.2.2.a. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène qui consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et elle est favorisée en conséquence par un

abaissement de la température [49]. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [46]. L'interaction entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont des liaisons faibles de types d'hydrogène ou de Van Der Waals [50]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

### III.2.2.b. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique se produit à des températures élevées et est caractérisée par une énergie d'adsorption forte (la molécule adsorbée est donc fortement liée au solide) [51]. La chimisorption est un phénomène irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ce phénomène engendre une couche mono moléculaire. La fixation de soluté (adsorbat) sur le solide (adsorbant) provient de l'établissement de liaisons chimiques covalentes ou ioniques [52]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [50].

### III.2.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par unité de poids d'adsorbant et la concentration du substrat (en phase liquide) ou la pression du substrat (en phase gazeuse) à une température constante. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [53]. Parmi les isothermes les plus adaptés à l'adsorption sont celles de Langmuir et de Freundlich.

La quantité adsorbée par unité de poids de l'adsorbant ( $Q_e$ [mg/g]) à l'équilibre peut être exprimée par la relation suivante [54] :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Eq III.1}$$

Sachant que :

$C_i$  : Concentration initiale du substrat (mg/l) à  $t=0$ .

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

$m$  : Poids d'adsorbant (g).

$V$  : Volume de la solution (l).

### III.2.3.a. Isotherme de Langmuir

L'équation (III.2) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir [55], qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Cette équation représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre fini des sites d'adsorption identiques, possédant la même énergie.

$$Q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Eq III.2}$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$C_e$ : Concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

$Q_{max}$ : Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$b$ : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (l/mg).

La linéarisation de l'équation (III.2) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{Eq III.3}$$

Le tracé  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  (Eq III.3) est d'une droite de pente  $1/Q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_{max}b$ . A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine,  $Q_{max}$  et  $b$  sont déterminés.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par une constante sans dimension, communément appelée facteur de séparation ( $R_L$ ) définie par Webber et Chakkravorti [56].

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad \text{Eq III.4}$$

Selon la valeur de  $R_L$ , on peut dire que :

- L'isotherme est irréversible ( $R_L=0$ ).
- L'isotherme est favorable ( $0<R_L<1$ ).
- L'isotherme est linéaire ( $R_L=1$ ).
- L'isotherme est défavorable ( $R_L>1$ ).

### III.2.3.b. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique, exponentielle écrite sous la forme [57] :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq III.5}$$

Sachant que :

$Q_e$ : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : Concentration résiduelle du substrat (mg/l).

$K_F$  : Constante de Freundlich.

$n$ : Intensité d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est exprimée par l'équation logarithmique suivante :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Eq III.6}$$

La droite tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déduire les valeurs des constants de Freundlich :  $K_F$  et  $n$ .

### III.2.4. Modèle cinétique

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[58].

#### III.2.4.a. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation de Lagergren suivante [59] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq III.7}$$

Après intégration avec les conditions initiales  $Q_t=0$  à  $t=0$ , l'équation (III.7) devient :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq III.8}$$

La linéarisation de l'équation précédente (III.8) est écrite sous la forme :

$$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = \text{Ln}Q_e - k_1 t \quad \text{Eq III.9}$$

Où :

$Q_t$ : Quantité adsorbée du substrat à l'instant  $t$  (mg/g).

$Q_e$ : Quantité adsorbée du substrat à l'équilibre (mg/g).

$K_1$ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t$ : temps de contact (min).

Le tracé de la droite  $\text{Ln}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse  $K_1$  et la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ .

#### III.2.4.b. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle pseudo-second ordre est donné par l'expression suivante [60] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq III.10}$$

L'intégration et la linéarisation de cette dernière équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq III.11}$$

Où :

$Q_t$ : Quantité adsorbée du substrat à l'instant  $t$  (mg/g).

$Q_e$ : Quantité adsorbée de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

$K_2$ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

$t$ : temps de contact (min).

Cette nouvelle équation (III.11) nous permet alors, en reportant  $t/Q_t$  en fonction de temps  $t$ , de déterminer la constante de vitesse  $K_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$ .

### III.2.5. Détermination des paramètres thermodynamiques

Au cours de l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption, les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie  $\Delta S^\circ$ , l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , l'énergie de Gibbs  $\Delta G^\circ$  et la constante de Gibbs  $K_d$  peuvent être calculées à partir des équations (III.12), (III.13) et (III.14), citées ci-dessous :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eq III.12}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq III.13}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq III.14}$$

Avec,

$C_i$  : Concentration initiale du substrat (mg/l).

$C_e$  : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre (mg/l).

$m$  : Poids d'adsorbant (g).

$V$  : Volume de la solution (cm<sup>3</sup>).

$K_d$ : Coefficient de distribution (cm<sup>3</sup>/g).

$\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ : la variation de l'enthalpie (KJ/mol), d'entropie (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et de l'énergie de Gibbs.

$R$  : Constante des gaz parfaits (J. mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$T$  : Température absolue en Kelvin (K)

Les valeurs  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  ne sont calculées qu'après le tracé  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Eq III.13) à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente respectivement.

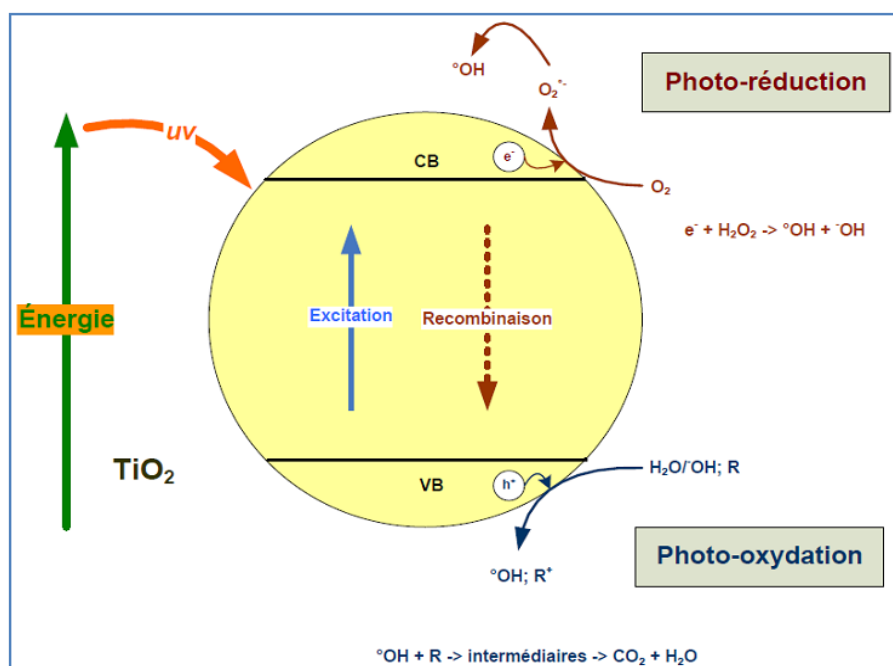
### III.3. Photocatalyse hétérogène

C'est une technique émergente basée sur la génération in situ des espèces oxydantes, très réactif comme le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), dotées d'un pouvoir oxydant élevé ( $E^\circ_{\text{HO}^\bullet} = 2,70 \text{ (V/ENH)}$ ). Ces procédés ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. Ils permettent la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

La dégradation par photocatalyse hétérogène est une technique très efficace et facile à réaliser. Cette technique est la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux colorées [61].

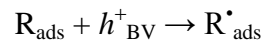
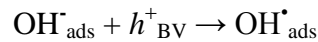
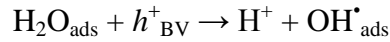
#### III.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

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 ( $\Delta E = E_{\text{BC}} - E_{\text{BV}}$ ), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC) (figure III.2). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes »,  $h^+$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé [62].

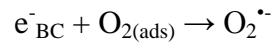


**Figure III.2 :** Excitation d'une particule de semi-conducteur sous l'effet d'irradiation (d'après Fujishima et al. [63]).

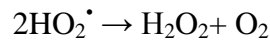
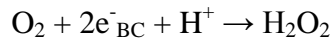
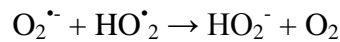
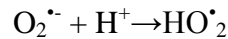
L'entité oxydante (trous  $h^+$ ) réagit avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) adsorbés et des produits organiques (R) eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions produisent des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{R}^\bullet$  [64] :



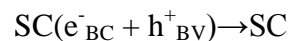
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire  $\text{O}_2^{\bullet-}$  [65]:



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



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.



### III.3.2. Photocatalyseurs ou semi-conducteurs

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de dégradation par photocatalyse hétérogène peuvent être divisés en deux groupes: les semi-conducteurs sulfures ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,...etc) et les semi-conducteurs oxydes : ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ...etc.) [66, 67]. 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 [68].

### III.3.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus utilisé pour décrire les réactions de dégradation en photocatalyse hétérogène.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [69]:

- 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 linéaire de la vitesse de dégradation photocatalytique ( $V$ ) selon ce modèle est écrite comme suit :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}K_{ads} C_{0.cor}} + \frac{1}{K_{L-H}} \quad \text{Eq III.15}$$

Avec :

$C_{0,Cor}$  : est la concentration initiale du polluant organique après adsorption à l'obscurité (mg/l ou M).

$K_{ads}$  et  $K_{L-H}$  : sont les constantes d'adsorption (l/mg) et du Langmuir-Hinshelwood (mg/l.min) respectivement.

$V_0$  : est la vitesse de dégradation initiale du polluant. Après avoir tracé la cinétique du pseudo-premier ordre pour différentes concentrations (Eq III.16),  $V_0$  est déterminée selon l'équation III.17.

$$\ln \frac{C_{0.cor}}{C_t} = K_1 * t \quad \text{Eq III.16}$$

$$V_0 = K_1 * C_{0.cor} \quad \text{Eq III.17}$$

Où :

$K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : est la constante de la cinétique du pseudo-premier ordre.

Le tracé de  $V_0^{-1}$  en fonction de  $C_{0,\text{cor}}^{-1}$  permet de déduire à partir de l'ordonnée à l'origine la constante  $K_{L-H}$  et de la pente la constante  $K_{\text{ads}}$  [70].

# Chapitre IV

## CHAPITRE IV : ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR UNE HYDROTALCITE DE SYNTHESE

### IV.1. Introduction

Notre travail contribue à la préservation de l'environnement et plus particulièrement la décontamination des eaux. Dans le présent chapitre, nous allons présenter l'étude de l'élimination d'un colorant anionique, qu'est le bleu brillant G (BBG), utilisé dans l'industrie textile par adsorption sur un matériau, type hydrotalcite (HDL), synthétisé à partir du zinc (+II) et d'aluminium (+III).

A cet effet, plusieurs paramètres importants ont été optimisés à savoir : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale en colorant et la température. Nous avons également tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre et de pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de la fixation du BBG. Aussi, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués sur les résultats d'adsorption du polluant et qui sont les modèles les mieux pour décrire le phénomène d'adsorption.

### IV.2. Synthèse de matériaux

#### IV.2.1. Produits utilisés

Le chlorure d'aluminium hexahydraté  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich, Allemagne), le chlorure du zinc  $\text{ZnCl}_2$  (98%, Paureac, Spain), l'hydroxyde de sodium NaOH (98 %, Redel-deHaen) et le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Redel-deHaen).

#### IV.2.2. Synthèse du matériau ZA4-HT et de son produit calciné CZA4

La phase hydrotalcite est obtenue par la méthode du Co-précipitation à pH constant qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents.

La solution des sels métalliques est préparée à partir d'un mélange du zinc et d'aluminium en proportions adéquates, selon la valeur du rapport molaire:  $\text{Zn}/\text{Al} = 4$ , dissout dans 200 ml d'eau distillée (solution A). La solution basique est constituée de 31,8 g de carbonates de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de 20 g d'hydroxyde de sodium dans 150 ml d'eau distillée (solution B). La solution A est additionnée goutte à goutte et sous une agitation vigoureuse à la température ambiante dans un réacteur contenant la solution B. La solution du gel obtenu

est ajustée à un pH = 8 par l'addition d'une solution de NaOH (0,1 N). Elle est ensuite maintenue sous une agitation douce à 70°C durant 3 jours sous reflux. Après la phase du mûrissement (cristallisation), la suspension de produit de synthèse est refroidie, puis le précipité blanc formé est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les chlorures (test négatif au nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ ). Enfin, le matériau est séché à 105 °C dans une étuve pendant 24 heures, broyé, tamisé à 0,250 mm de diamètre et notés ZA4-HT. Le matériau CZA4 a été obtenu par calcination de ZA4-HT à la température de 500°C pendant 4 heures. La figure IV.1 résume les différentes étapes de synthèse de ZA4-HT et CZA4.

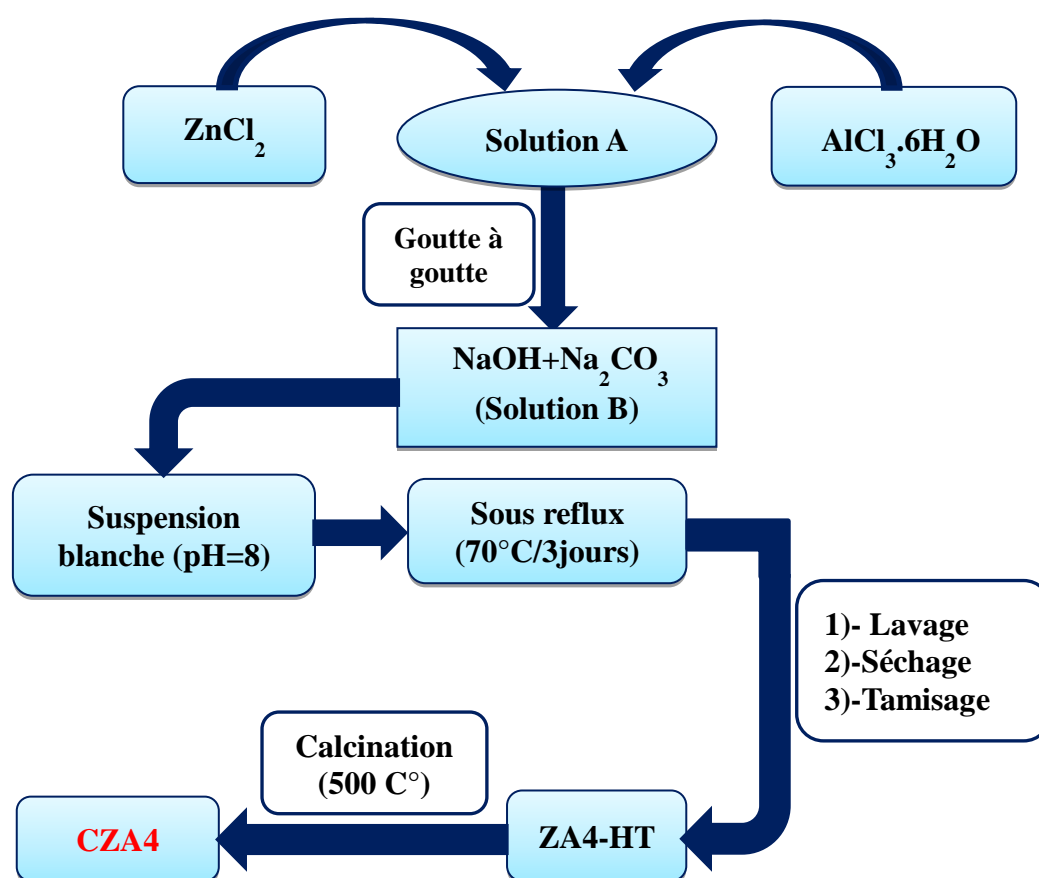
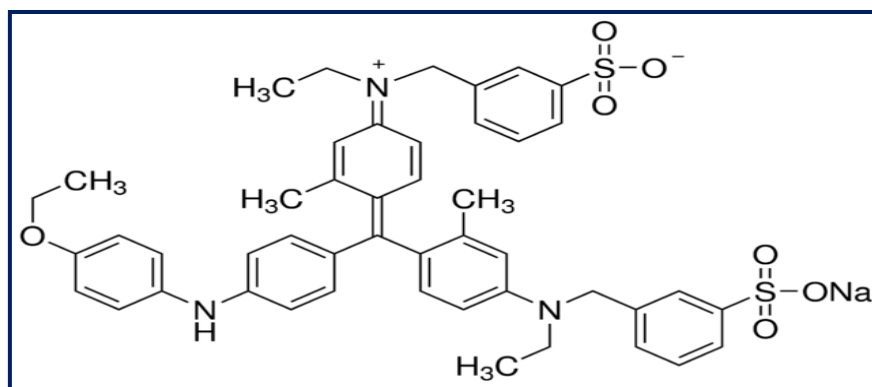


Figure IV.1 : Organigramme de synthèse du matériau hydrotalcite et de son produit calciné.

### IV.3. Caractéristiques d'un colorant bleu brillant G (BBG)

Le bleu brillant G (BBG) est un colorant anionique. Il fait partie de la famille des colorants triphénylméthanes. Sa structure chimique est représentée sur la figure IV.2 et ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.1.



**Figure IV.2 :** Structure chimique de la molécule du colorant bleu brillant G.

**Tableau IV.1 :** Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu brillant G.

Nom Usuel	Bleu brillant G
Nom alternative	Bleu acide 90, Coomassie® bleu brillant G-250
Formule chimique	$C_{47}H_{48}N_3 NaO_7 S_2$
Indexation du colorant (CI)	42655
Masse molaire (g/mol)	854,04
$\lambda_{max}$ (expérimentale) (nm)	580
Odeur	Inodore
Couleur	Bleu foncé
Stockage	Température ambiante (2 ans)
Nom chimique	N- [4 - [[4 - [(4-�thoxyph�nyl) amino] phényl] [4- [�thyl [(3-sulfoph�nyl) méthyl] amino] -2-méthylphényl] méthylène] -3-méthyl-2,5-cyclohexadien-1-ylid�ne]-N-éthyl-3-sulfobenzenem�thanaminium.

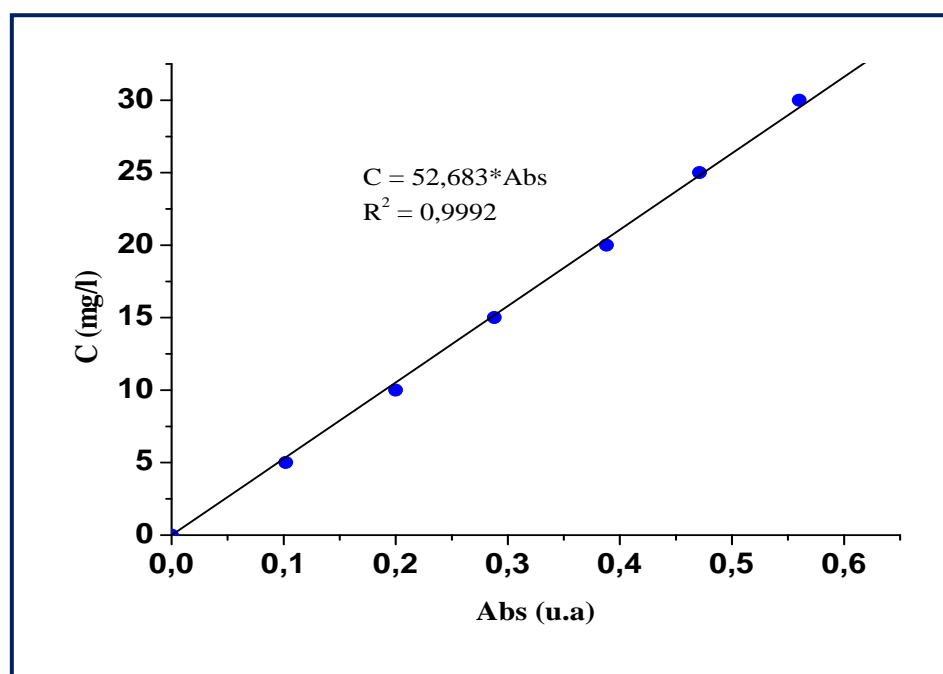
#### IV.4. Détermination de la longueur d'onde maximale expérimentale du BBG

Nous avons effectué un balayage dans le domaine des longueurs d'ondes compris entre 400 et 750 nm en utilisant de solution de colorant BBG à 30 mg/l sans variation de pH. Le spectre obtenu a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type OPTIZEN, muni d'une cuve de 1cm de trajectoire optique. Il a permis de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale du BBG qui est de l'ordre 580 nm.

A cette valeur  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance des différentes concentrations de BBG, de 5 à 30 mg/l, à la longueur d'onde de 580 nm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2. Ensuite, le tracé de l'absorbant en fonction de la concentration donne une droite qui obéit à la loi de Beer-Lambert avec un bon coefficient de détermination  $R^2$  (figure IV.3).

**Tableau IV.2** : Etablissement de la courbe d'étalonnage.

<b>Absorbance (u.a)</b>	0	0,102	0,200	0,288	0,388	0,471	0,560
<b>Concentration (mg/l)</b>	0	5	10	15	20	25	30



**Figure IV.3** : Courbe d'étalonnage du colorant bleu brillant G.

#### IV.5. Etude cinétique de l'élimination du colorant bleu brillant G par CZA4

Afin de déterminer du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, une série de suspensions de 25 mg de CZA4 dans 50 ml d'une solution aqueuse de BBG à 300 mg/l est mise sous agitation constante pendant des durées de temps allant de 5 à 360 min. Les expériences d'adsorption ont été réalisées à température ambiante et sans modification du pH de la solution ( $\text{pH}_{\text{naturel}} = 7,1$ ). A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 10 min) et la concentration résiduelle du

colorant est déterminée par l'analyse spectrophotométrique à la longueur d'onde de 580 nm.

La quantité du colorant fixée est exprimée en milligramme de colorant BBG par gramme de matériau et notée  $Q_t$  à l'instant  $t$ . Cette dernière est calculée par la formule suivante :

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \quad \text{Eq IV. 1}$$

Avec :

$C_i$  : Concentration initiale du substrat (mg/l) à  $t=0$ .

$C_t$  : Concentration résiduelle du BBG à l'instant  $t$  (mg/l).

$m$  : Poids d'adsorbant (mg).

$V$  : Volume de la solution (ml).

La variation de la quantité adsorbée du BBG en fonction du temps est représentée dans la figure IV.4.

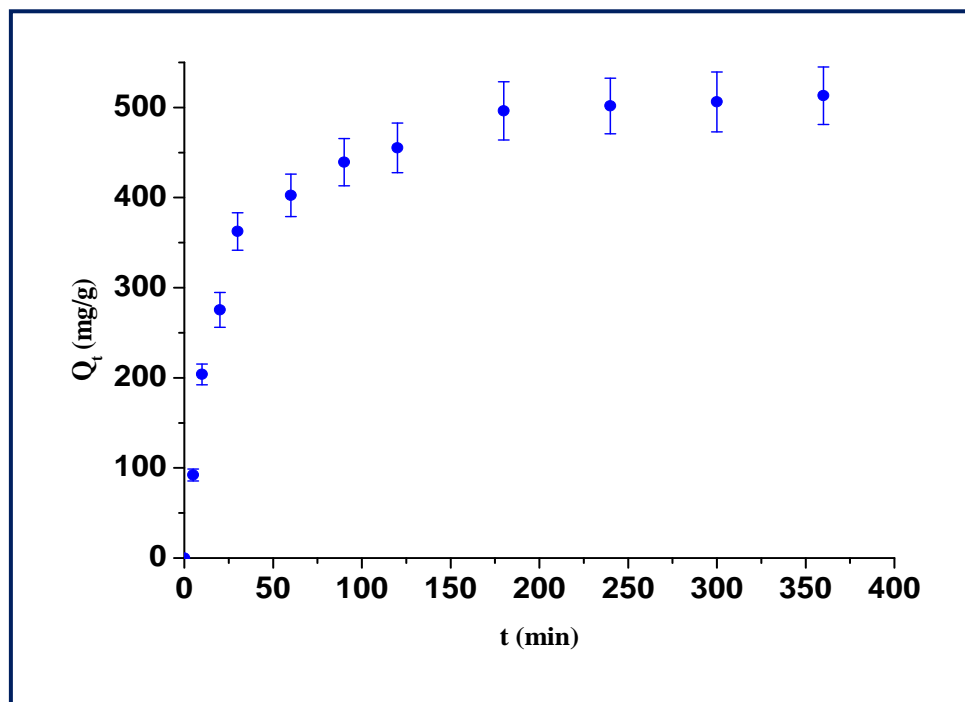


Figure IV.4 : Cinétique de fixation de BBG sur CZA4.

## Résultats et discussion

L'analyse de cette courbe montre que le temps d'équilibre est atteint au bout 180 min (3 heures). Au-delà de cette valeur, la quantité adsorbée reste presque constante.

Pour la suite de notre travail, nous allons travailler avec un temps de contact de 5 heures afin de s'assurer l'établissement de l'équilibre pour les concentrations supérieures à 300 mg/l.

#### IV.6. Modélisation des résultats de la cinétique

Le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergen (Eq IV.2) et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mckay (Eq IV.3) ont été appliqués sur les résultats de la cinétique d'adsorption de BBG par le CZA4.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq IV. 2}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq IV. 3}$$

Où :

$Q_t$ : Quantité adsorbée du substrat par un gramme d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g).

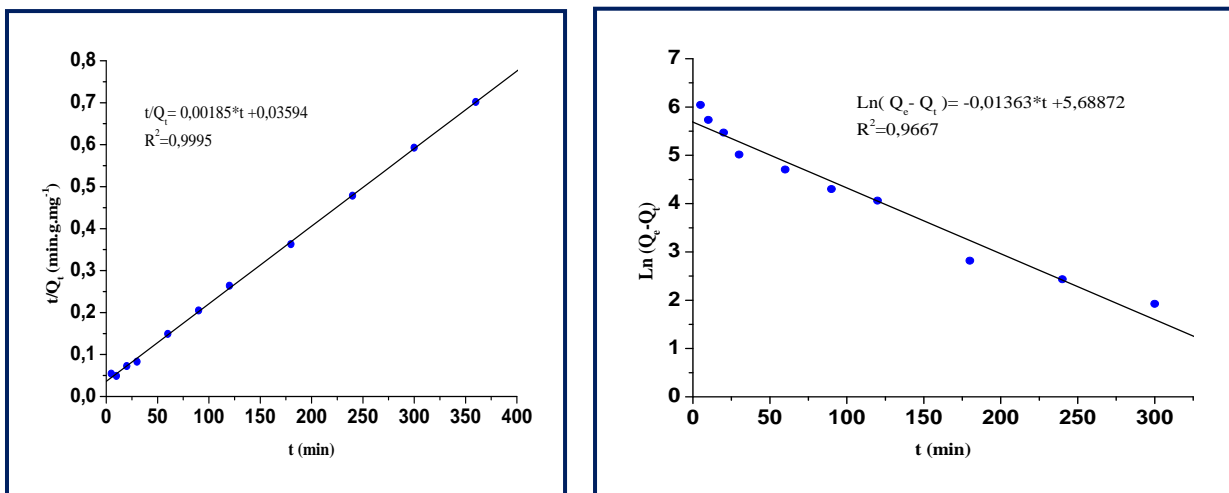
$Q_e$ : Quantité adsorbée de BBG par un gramme de CZA4 à l'équilibre (mg/g).

$K_1$ : Constante de la vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K_2$ : Constante de la vitesse d'adsorption du pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

$t$  : temps de contact (min).

Les tracés du modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre sont représentés dans la figure IV.5.a et IV.5.b, respectivement et les valeurs des paramètres de chaque modèle ont été calculés et regroupés dans le tableau IV.3.



**Figure IV.5 :** Cinétiques du : (a) pseudo premier ordre et (b) du pseudo-second ordre de la rétention du BBG par CZA4.

**Tableau IV.3** : Paramètres du pseudo premier ordre et du pseudo-second ordre de la sorption BBG par CZA4.

Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
Q <sub>1</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Q <sub>2</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> *10 <sup>+4</sup> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
295,515	0,0136	0,9667	<b>513,073</b>	<b>540,541</b>	0,9523	0,9995

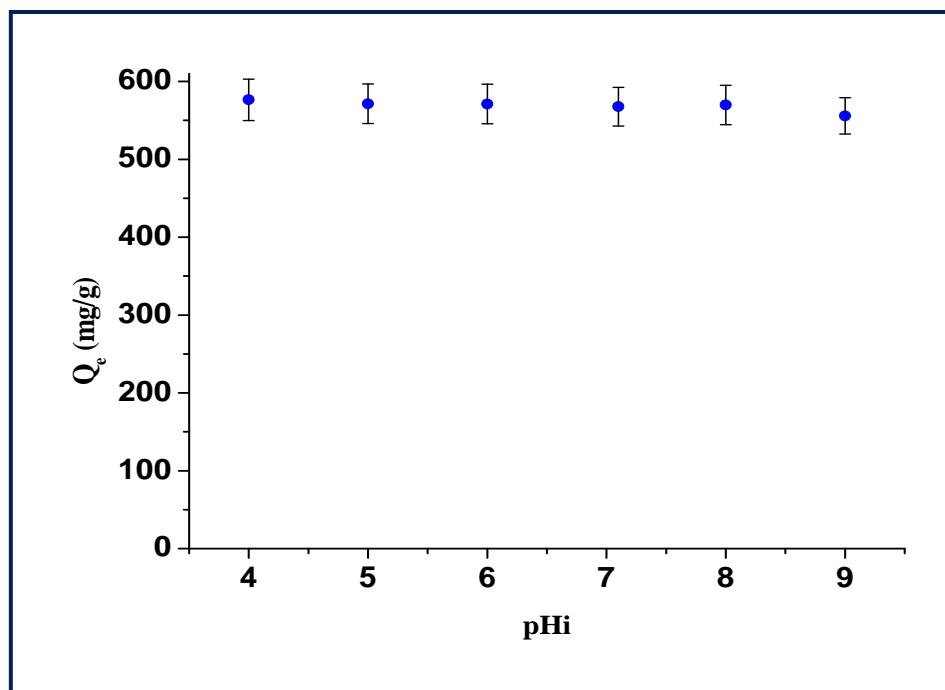
### Résultats et discussion

En comparant la valeur de la capacité d'adsorption obtenus expérimentalement (Q<sub>e,exp</sub>) et celles calculées à partir du pseudo premier ordre (Q<sub>e1</sub>) et pseudo second ordre (Q<sub>e2</sub>), on constate que l'écart existant entre Q<sub>exp</sub> et Q<sub>1</sub> est largement supérieur par rapport à celui entre Q<sub>exp</sub> et Q<sub>2</sub>, ce qui confirme l'adéquation du pseudo second ordre sur nos résultats. De plus une bonne linéarité des points expérimentaux a été observée dans ce dernier. En effet, de nombreuses recherches ont reportées que la cinétique de sorption des colorants anioniques par les HDLs est mieux décrite par pseudo second ordre [71].

### IV.7. Effet du pH sur la fixation du BBG par CZA4

Le pH initial des solutions est un paramètre très important influençant sur l'adsorption du substrat.

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du matériau CZA4 en variant le pH de 4 à 9 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (1N). La même suspension décrite précédemment est réalisée (25 mg de CZA4 dispersée dans 50 ml d'une solution aqueuse de BBG à 300 mg/l) à différents pH et pour un temps de contact de 5 heures. Après centrifugation (4000 tours/min pendant 10 min), la concentration résiduelle dans le surnageant sont déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 580 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.6.



**Figure IV.6:** Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant BBG par CZA4.

### Résultats et discussion

L'examen de la figure IV.7 montre une variation négligeable de la quantité adsorbée du BBG par le matériau CZA4 dans la gamme du pH étudié. Cela est peut être expliqué par la propriété « effet mémoire » des hydrotalcites calcinées dans la quel les molécules de colorant occupent l'espace interfeuillet et la phase HDL est reconstruite à nouveau. Les mêmes observations ont été citées dans de nombreuses études utilisant les HDLs calcinés comme adsorbants [72]. Pour cette raison, nous avons choisi le pH naturel 7,1 pour la suite de notre étude.

### IV.8. Isotherme d'adsorption de BBG par CZA4 et ZA4-HT

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'affinité, sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches) et sur la capacité d'adsorption.

Dans cette partie, les phases HDL et calcinée ont été utilisées afin de comparer la quantité éliminée du BBG par échange ionique ou par effet mémoire. A cet effet, deux gammes des concentrations initiales ont été préparées, la première varie de 200 à 400 mg/l pour le matériau CZA4 et la second de 60 à 300 mg/l pour le ZA4-HT. Ensuite, 25 mg d'adsorbant est mise en suspension dans 50 ml d'une solution aqueuse de BBG (concentration

variable) et laissée sous agitation pendant 5 heures. Les surnageant sont séparés par centrifugation puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 580 nm. Les isothermes d'adsorption de BBG obtenus sont représentées dans la figure IV.7.

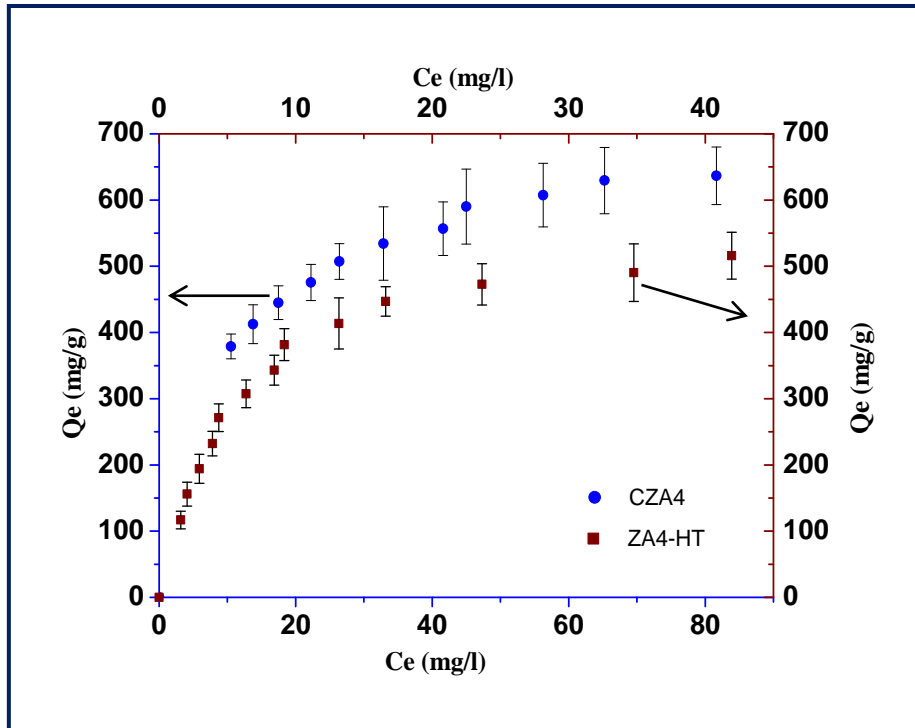


Figure IV.7: Isotherme d'adsorption du colorant bleu brillant G par CZA4 et ZA4-HT.

### Résultats et discussion

L'analyse des courbes d'isotherme révèle que la quantité fixée par le matériau calciné est supérieure à celle obtenue par la phase hydrotalcite, ce qui confirme que l'élimination par effet mémoire est meilleure par rapport à l'échange anionique.

L'exploitation des résultats des isothermes est réalisée par l'application du modèle de Langmuir (Eq IV.4) et celui de Freundlich (Eq IV.5). Ces deux modèles sont les plus adaptés pour décrire le phénomène d'adsorption.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq IV.4}$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Eq IV.5}$$

Sachant que :

$Q_e$  et  $C_e$  : sont la Capacité d'adsorption (mg/g) et la concentration résiduelle du colorant (mg/l) à l'équilibre.

$Q_{max}$ : Quantité maximale adsorbée (mg/g).

$K_F$  et  $b$ :sont la constante de Freundlich et Langmuir respectivement.

$n$ : Intensité d'adsorption.

La représentation des résultats des isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich est illustrée dans les figures IV.8 et IV.9. Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau IV.4.

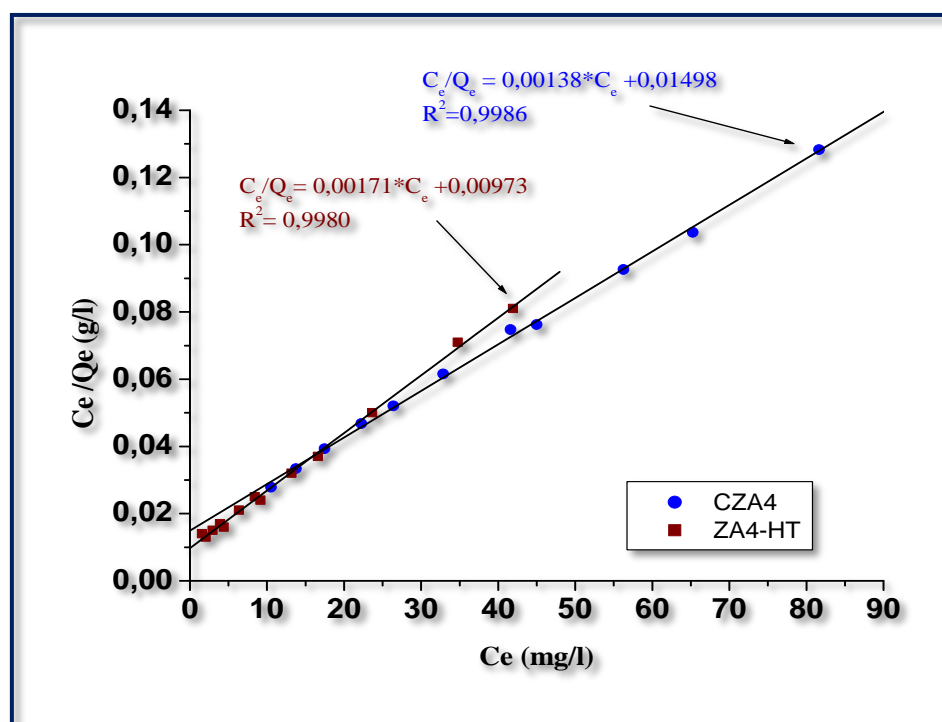
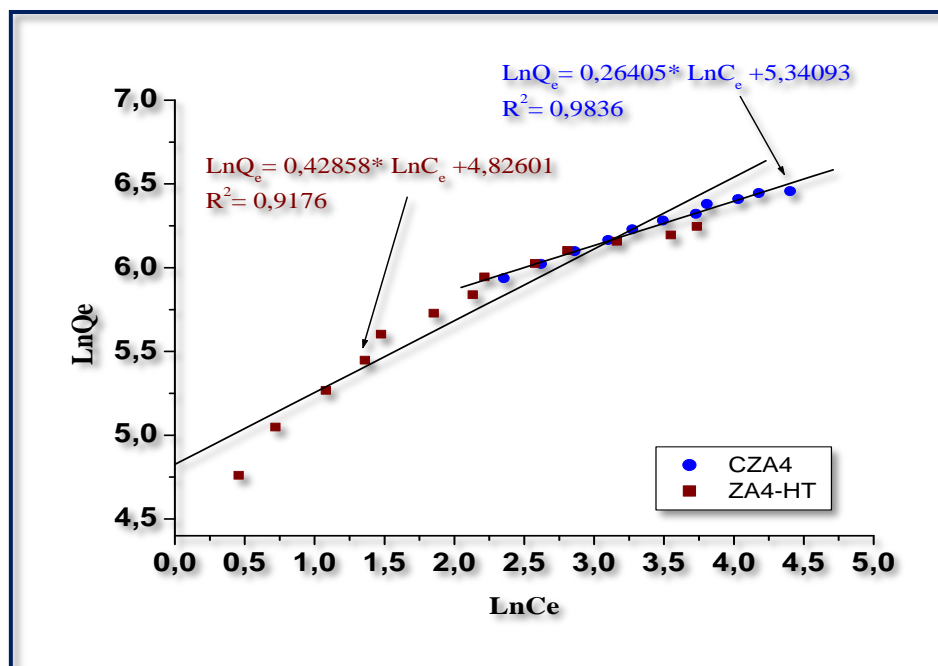


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption du BB G par CZA4 et ZA4-HT selon le modèle de Langmuir.



**Figure IV.9:** Représentation de l'isotherme d'adsorption du BBG par CZA4 et ZA4-HT selon le modèle de Freundlich.

**Tableau IV.4 :** Isotherme d'adsorption du colorant bleu brillant G par CZA4 et ZA4-HT selon le modèle de Langmuir et Freundlich.

Matériau	$Q_{\max}(\text{exp})$ (mg/g)	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
		$Q_{\max}$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>CZA4</b>	636,683	724,638	0,0921	0,9986	208,707	3,787	0,9836
<b>ZA4-HT</b>	516,129	584,795	0,1757	0,9980	124,712	2,333	0,9176

### Résultats et discussion

D'après les résultats, il s'est avéré que la fixation du colorant bleu brillant G par les deux matériaux CZA4 et ZA4-HT est mieux décrite par le modèle de Langmuir où les valeurs du coefficient de détermination  $R^2$  sont supérieures à 0,998. Les capacités maximales d'adsorption  $Q_{\max}$  sont de l'ordre de 724,64 et 584,79 mg/g pour le CZA4 et ZA4-HT respectivement. Ces résultats suggèrent que ces matériaux peuvent être utilisés pour éliminer les colorants anioniques avec des concentrations relativement élevées.

## IV.9. Effet de la température sur l'élimination du colorant bleu brillant G par CZA4

L'expérience de l'effet de la température sur l'adsorption du colorant bleu brillant G par CZA4 a été réalisée en utilisant un bain mari thermostaté qui permet le maintien de la température à la valeur désirée (25, 35 et 45°C). Les suspensions ont été préparées par l'ajout de 25 mg de CZA4 dans 50 ml de la solution de BBG à 300 mg/l. Elles sont maintenues sous une agitation constante durant 5 heures puis séparées par centrifugation et analysées par spectrophotométrie UV-Visible à 580 nm afin de déterminer la concentration restante dans le surnageant.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.10 et les valeurs des paramètres thermodynamiques (énergie libre :  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie :  $\Delta H^\circ$  et l'entropie :  $\Delta S^\circ$ ) sont calculées et regroupées dans le tableau IV.5. Rappelons que ces paramètres ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eq IV. 6}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq IV. 7}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq IV. 8}$$

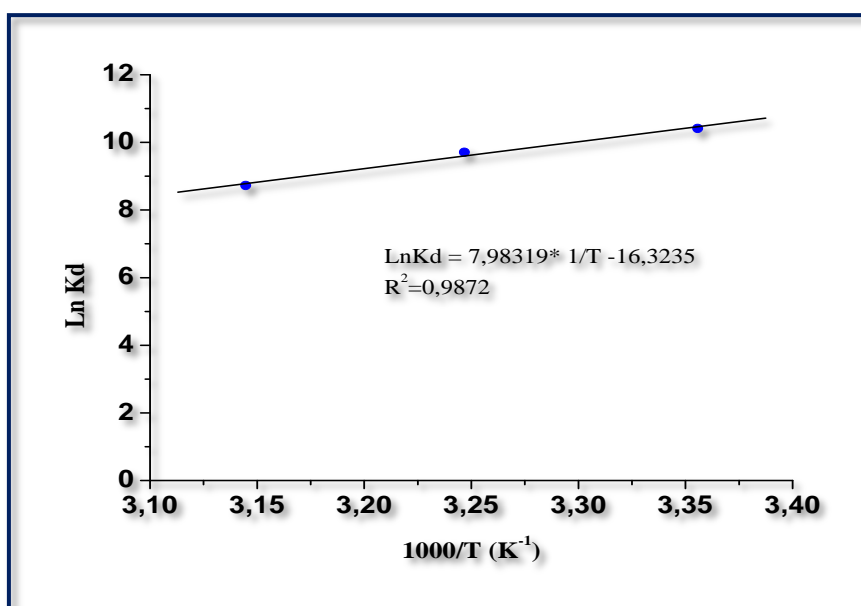


Figure IV.10: Effet de la température sur l'élimination du colorant BBG par CZA4.

**Tableau IV.5 :** Valeurs des paramètres thermodynamique pour l'élimination du colorant bleu brillant G par CZA4.

Matériau	$\Delta S^{\circ}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298 K	308 K	318 K
<b>CZA4</b>	-135,812	-66,420	-25,948	-24,590	-23,232

### Résultats et discussion

La variation de l'enthalpie  $\Delta H^0$  du système est négative, ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique ainsi que sa faible valeur de  $\Delta H^0$  ( $\approx 15,98$  Kcal/mol) montre que le phénomène d'adsorption est de type physisorption [73].

Les valeurs négatives de  $\Delta G^0$  signifient que l'adsorption du colorant BBG sur CZA4 est spontanée dans la gamme de la température étudiée. Le processus d'adsorption est thermodynamiquement possible à température ambiante.

La variation de l'entropie  $\Delta S^0$  est négative, ce qui signifie que les molécules de colorant BBG à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption [74].

# Chapitre V

## CHAPITRE V : PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE D'UN COLORANT CATIONIQUE EN PRESENCE DE CZA4

### V.1. Introduction

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

Les oxydes métalliques mixtes, issus de la calcination des matériaux HDL, peuvent être utilisés comme des photocatalyseur. Plusieurs travaux ont étudiés l'efficacité photocatalytique des HDL calcinés dans la dégradation des polluants organiques et inorganiques sous les rayons solaire, ultra violette ou dans le visible [75 - 77].

Cette étude se focalise sur l'application de ce processus d'oxydation, dans la dégradation du colorant cristal violet (CV) sous les rayons UV (365 nm) et en présence du matériau CZA4. A cet effet, nous avons étudié, l'influence de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant, en particulier, le temps de contact et la concentration initiale en colorant.

### V.2. Caractéristiques d'un colorant Cristal Violet (CV)

Le cristal violet est un colorant basique. Il fait partie de la famille des colorants triphénylméthanes. Ce colorant appartient aussi à la famille des colorants basiques solubles dans l'eau. Sa structure chimique est représentée sur la figure V.1 et ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau V.1.

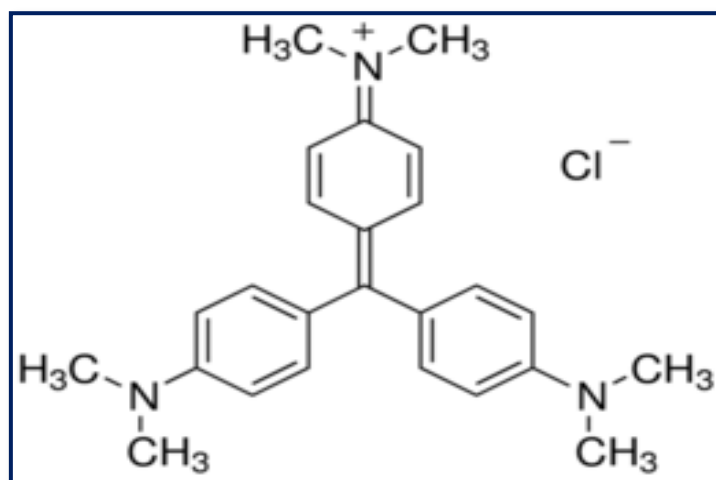


Figure V.1 : Structure chimique du colorant cristal violet.

**Tableau V.1** : Principales caractéristiques physico-chimiques du cristal violet.

Nom Usuel	Cristal violet
Nom alternative	Le méthyle violet 10 B
Formule chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Indexation du colorant	42555
Masse molaire (g/mol)	407,979
$\lambda_{max}$ (expérimentale)(nm)	600
Solubilité dans l'eau	Elevée (4 g/l à 25 C°)
Odeur	Inodore
Couleur	Violet foncé
Température de fusion	215 C°
Nom chimique	chlorure de 4-[4,4-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium

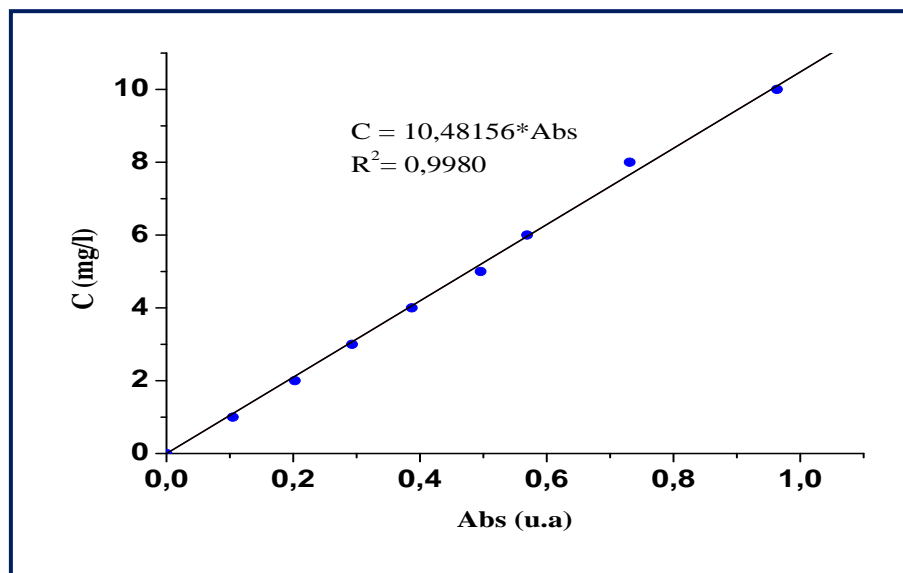
### V.3. Détermination de la longueur d'onde maximale du CV

Nous avons effectué un balayage dans le domaine des longueurs d'ondes compris entre 400 et 750 nm en utilisant de solution de colorant CV à 10 mg/l sans variation de pH. Le spectre obtenu a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type SPECORD<sup>®</sup> 200, muni d'une cuve en quartz de 0,5 cm de trajectoire optique. Il a permis de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale du CV qui est de l'ordre 600 nm.

A cette valeur  $\lambda_{max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant CV. Une série des concentrations filles, 1 à 10 mg/l, ont été préparées et analysées par spectrophotométrie à 600 nm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.2, et représentés sur la figure V.2.

**Tableau V.2 :** Etablissement de la courbe d'étalonnage.

<b>Abs (u.a)</b>	0	0,1048	0,2025	0,2929	0,3871	0,4956	0,5691	0,7309	0,9633
<b>C (mg/l)</b>	0	1	2	3	4	5	6	8	10



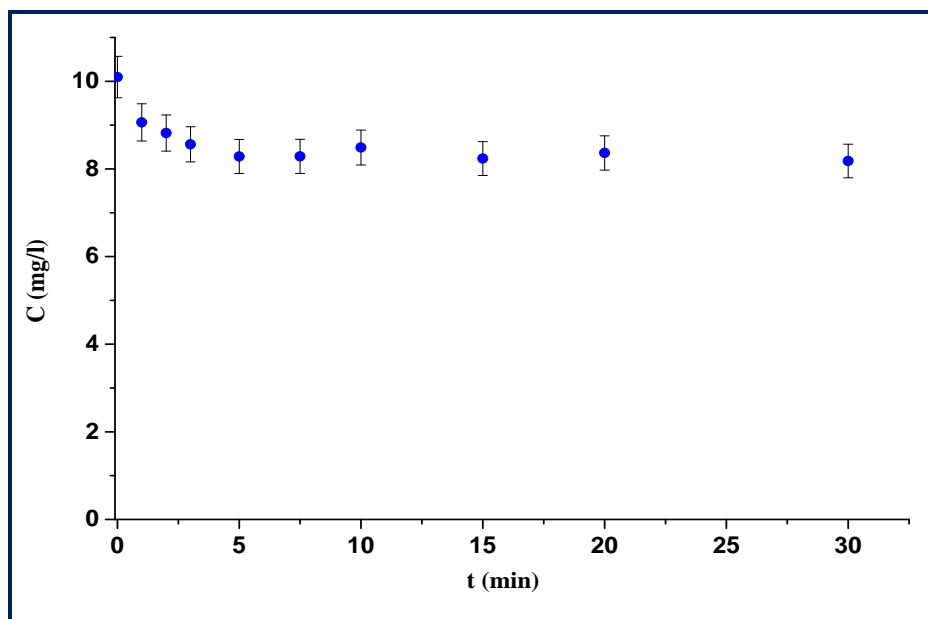
**Figure V.2 :** Courbe d'étalonnage du colorant cristal violet.

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite passant par l'origine et vérifie la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination  $R^2$  de 0,9980.

#### V.4. L'adsorption du cristal violet à l'obscurité

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation du cristal violet (CV), nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur le matériau CZA4 in darck. L'intérêt de cette étude est d'établir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption avant d'allumer la lampe UV.

Pour ce faire, 100 mg du matériau CZA4 est mise en suspension dans 100 ml d'une solution aqueuse de colorant CV de concentration de 10 mg/l et à pH naturel 6,44. Les suspensions sont maintenues sous agitation constante pendant des durées de temps allant de 1 à 30 min. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 10 min) et l'analyse de la concentration restante du CV est effectuée par spectroscopie d'absorption UV-Visible à la longueur d'onde de 600 nm. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.3.



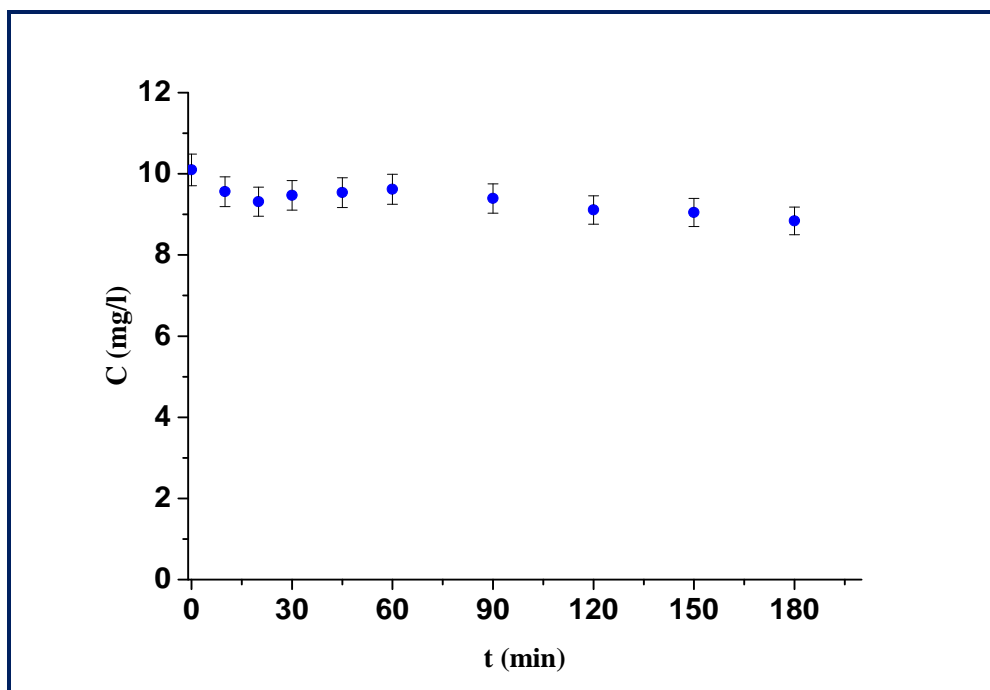
**Figure V.3** : Adsorption de cristal violet sur le CZA4 à l'ombre.

## Résultats et discussion

L'allure de la figure II.3 montre que la cinétique d'adsorption à l'obscurité est atteinte au bout de 5 min avec une capacité d'adsorption de 1,92 mg de CV /g de CZA4. Le taux d'élimination du colorant est d'environ 19 %. Dans le reste de nos expérimentations nous avons fixé le temps d'équilibre à 30 min pour avant de procéder à l'irradiation.

### V.5. Photolyse directe du CV

Plusieurs travaux de recherche ont étudiés le degré d'efficacité de rayonnement UV sur la décoloration des colorants organiques. Dans ce cadre et pour le but de savoir l'efficacité de photolyse sur la décoloration du cristal violet, nous avons réalisé une irradiation directe sur ce colorant par la lampe UV en absence du CZA4. L'étude de la décoloration a été réalisée durant 3 heures à température ambiante et à pH naturel 6,44 en utilisant un volume de 100 ml d'une solution aqueuse de colorant cristal violet de concentration initiale 10 mg/l. Les prélèvements des échantillons sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Ils sont ensuite dosés par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 600 nm. Les résultats de la photolyse directe sont présentés dans la figure V.4.



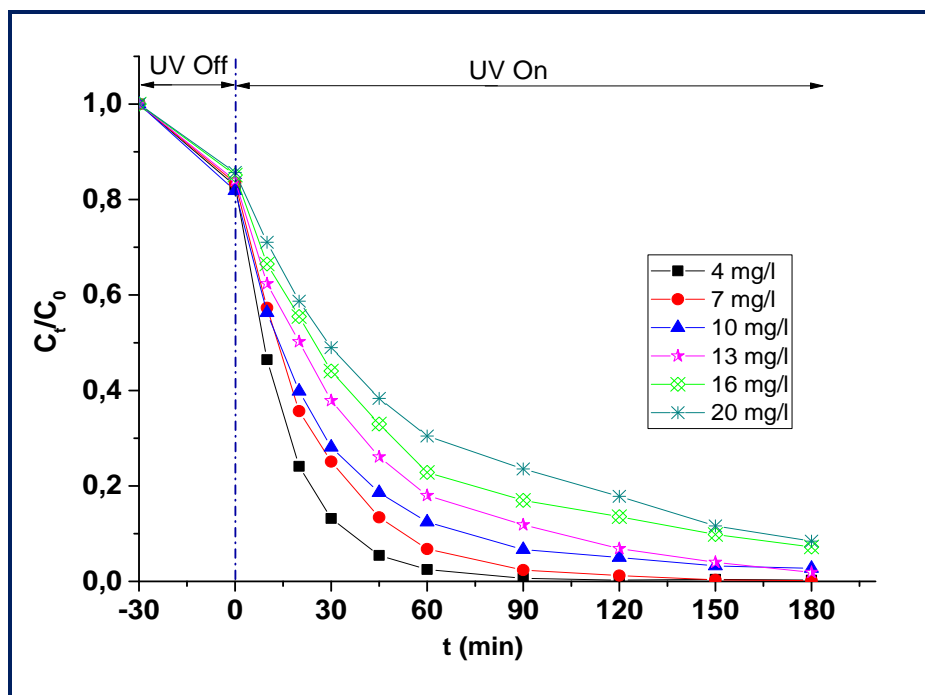
**Figure V.4 :** Cinétique de la photolyse directe du CV sous l'irradiation ultra violette à 365 nm.

### Résultats et discussion

D'après le graphe, il apparaît que la photo-décoloration du colorant CV est très faible en absence du catalyseur ce qui confirme leur propriété récalcitrante. En effet après 3 heures d'irradiation  $UV_{365}$ , le taux de décoloration est de 12,45%.

### V.6. Effet de la concentration sur la photo-décoloration du cristal violet

L'influence de la concentration initiale du cristal violet sur l'efficacité de procédé  $UV_{365}/CZA4$ , a été étudiée durant 3 heures en utilisant une suspension de 100 mg de CZA4 dispersé dans 100 ml d'une solution aqueuse de colorant CV à teneur croissante de 4 mg/l à 20 mg/l. Les prélèvements des échantillons sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Les suspensions sont ensuite séparés par une centrifugeuse de type Hettich ROTANTA/S pendant 15 min et les concentrations résiduelles en CV dans le surnageant sont ensuite déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 600 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.5.



**Figure V.5** : Influence de la concentration initiale du colorant CV sur la décoloration du cristal violet par le procédé CZA4/UV.

## Résultats et discussion

L'analyse des courbes obtenues montre que le temps de la photo-décoloration est proportionnel avec la concentration initiale. Les taux de décoloration, après 90 min d'irradiation ultra violette, sont de 97,5 ; 87,56 et 69,53 % pour 4, 10 et 20 mg/l respectivement.

### ➤ *Modélisation de la cinétique de la photo-décoloration*

D'une manière générale, la réaction de la photo-décoloration des polluants est bien décrite par une cinétique d'ordre 1 selon l'équation V.1.

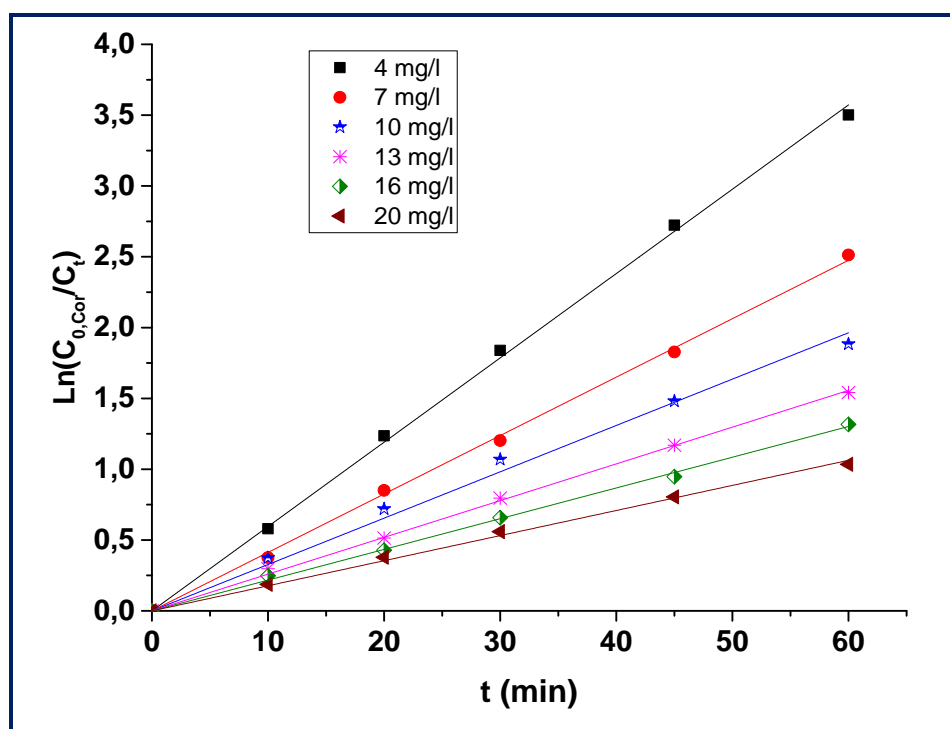
$$\ln \frac{C_{0.cor}}{C_t} = K_1 * t \quad \text{Eq V.1}$$

La vitesse initiale de la photo-décoloration est calculée par la formule ci-après :

$$V_0 = K_1 * C_{0.cor} \quad \text{Eq V.2}$$

L'application du modèle de pseudo premier ordre sur la photo-décoloration du cristal violet sous l'irradiation  $UV_{365}$  et en présence du matériau CZA4 pour les différentes

concentrations initiales est illustrée dans la figure V.6 ainsi que les valeurs de la vitesse initiale et de sa constante sont regroupées dans le tableau V.3.



**Figure V.6 :** Cinétique du pseudo premier ordre de la photo-décoloration catalytique (CZA4) du cristal violet sous les rayons UV<sub>364</sub>.

**Tableau V.3 :** Les paramètres cinétique de la photo-décoloration du cristal violet traités sous l'irradiation UV<sub>365</sub> en présence du CZA4.

Equation	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>0,Cor</sub> (mg/l)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	V <sub>0</sub> (mg/l.min)	R <sup>2</sup>
y = 0,05954 . x	4	3,3363	0,05954	0,1986	0,9986
y = 0,04126 . x	7	5,8728	0,04126	0,2423	0,9987
y = 0,03273 . x	10	8,2647	0,03273	0,2705	0,9917
y = 0,02595 . x	13	11,1304	0,02595	0,2888	0,9987
y = 0,02170 . x	16	13,6554	0,02170	0,2963	0,9983
y = 0,01772 . x	20	17,1667	0,01772	0,3042	0,9969

## Résultats et discussion

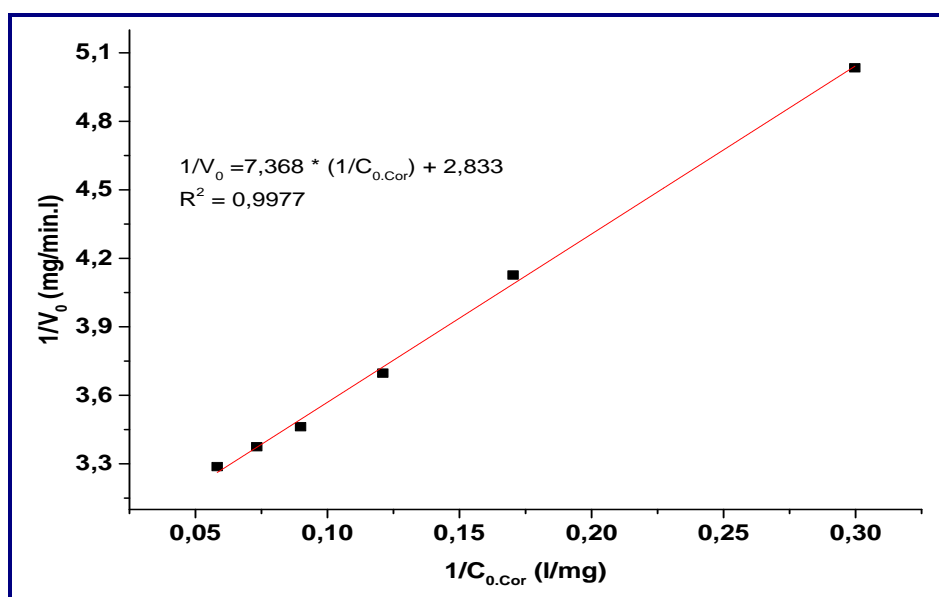
Les tracés de  $\ln \frac{C_{0.cor}}{C_t}$  en fonction du temps d'irradiation  $t$  sont des droites linéaires dont le coefficient de corrélation  $R^2$  sont supérieures à 0,992, indiquant l'adéquation de ce modèle sur la photo-décoloration du CV par le système UV<sub>365</sub>/CZA4.

Les valeurs de la constante de la vitesse sont inversement proportionnelles avec la concentration initiale, tandis que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

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 [78]. 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 le cristal violet. L'expression linéaire de la vitesse de la réaction du modèle L-H s'écrit:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} * \frac{1}{C_{0.cor}} + \frac{1}{K_{L-H}} \quad \text{Eq V.3}$$

La représentation de  $1/V_0$  en fonction de  $1/C_{0.cor}$  selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood est illustrée sur la figure V.7 et les valeurs des constantes  $K_{L-H}$  et  $K_{ads}$  sont regroupées sur le tableau V.4.



**Figure V.7 :** Isotherme de décoloration du colorant cristal violet par le procédé CZA4/UV selon le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

**Tableau V.4 :** Application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood sur la photodégradation du CV traité par UV<sub>364</sub>/CZA4.

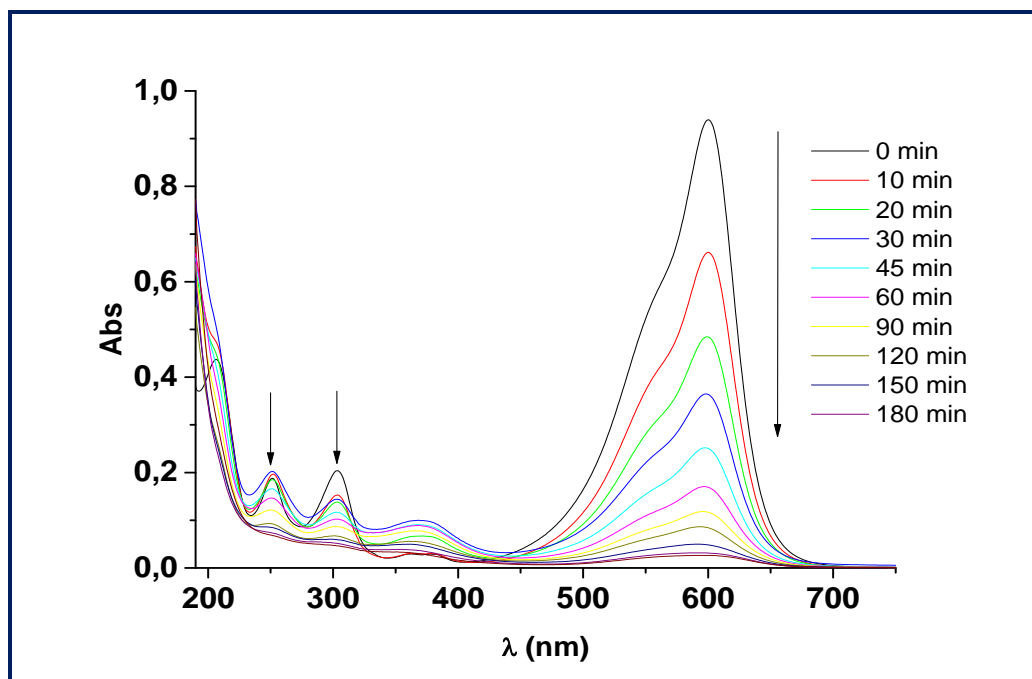
$K_{L-H}$ (mg/l.min)	$k_{ads}$ (l/mg)	$R^2$
0,3530	0,3845	0,9977

## Résultats et discussion

Le tracé  $V_0^{-1}$  en fonction de  $C_{0,cor}^{-1}$  est une droite linéaire avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,9977$ ). Les constantes  $K_{L-H}$  et  $K_{ads}$  ont été déterminé où leurs valeurs sont respectivement : 0,3530 mg/l.min et 0,3845 l/mg. Ces résultats peuvent indiquer que la vitesse d'adsorption est légèrement plus rapide à celle de la photodégradation.

### V.7. Cinétique de la photodégradation du cristal violet par CZA4

La photo-dégradation de 100 ml de CV à 10 mg/l en présence de 100 mg du photocatalyseur CZA4 sous les rayons UV<sub>365</sub> a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les prélèvements des échantillons sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Le matériau est ensuite séparé par une centrifugeuse de type Hettich ROTANTA/S pendant 15 min et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est déterminé par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 600 nm. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure V.8.



**Figure V.8** : Evolution spectrale d'UV-Visible du cristal violet à 10 mg/l traités par le système UV<sub>365</sub>/CZA4.

### Résultats et discussion

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 du colorant cristal violet. En effet après 180 minutes d'irradiation, l'intensité de ces bandes atteint le zéro, ce qui peut être indiqué que les molécules de ce polluant sont dégradées totalement.

# Conclusion Générale

## CONCLUSION GENERALE

Ce modeste travail s'inscrit dans le cadre d'une contribution environnementale. Généralement, les polluants organiques, tels que les colorants synthétiques, sont toxiques, non biodégradables et affectent l'équilibre écologique du milieu naturel. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés aux traitements des eaux chargées en colorants.

La première partie, un matériau de type hydroxyde double lamellaire, est synthétisé par la méthode de la coprécipitation à pH constant (pH=8) avec un rapport molaire Zn/Al = 4/1. Ce dernier est appelé ZA4-HT. Une fraction de ZA4-HT est calcinée à la température de 500 C° et notée CZA4.

La deuxième partie est consacrée à l'élimination d'un colorant anionique (bleu brillant G : BBG) par l'adsorption et à la dégradation photocatalytique d'un colorant cationique (cristal violet : CV) en utilisant le matériau CZA4.

Les résultats d'adsorption de BBG par CZA4 et ZA4-HT ont montrés que :

- L'équilibre de la cinétique d'adsorption est atteint au bout de 3 heures.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé sa conformité au modèle pseudo-second ordre.
- La variation de la capacité d'adsorption est négligeable en fonction du pH de la solution.
- Les isothermes d'adsorption sur les deux matériaux CZA4 et ZA4-HT montrent que la quantité fixée du BBG par le matériau calciné est supérieure à celle obtenue par la phase hydrotalcite, ce qui confirme que l'élimination par effet mémoire est meilleure par rapport à l'échange anionique.
- Le modèle de Langmuir est en adéquation avec les résultats des isothermes d'adsorption de BBG où les valeurs du coefficient de détermination  $R^2$  sont supérieures à 0,998.
- L'effet de la température sur l'adsorption de colorant BBG par le matériau CZA4 montre que le processus est spontané ( $\Delta G^0 < 0$ ), exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ) et de type physisorption. La variation de l'entropie  $\Delta S^0$  est négative, ce qui signifie que les molécules de colorant BBG à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption.

L'étude de la dégradation du colorant cristal violet (CV) par le système UV<sub>365</sub>/CZA4 a montré que :

➤ La cinétique d'adsorption du CV sur le matériau CZA4 à l'obscurité est très rapide où après 5 min l'équilibre est atteint avec une capacité d'adsorption de 1,92 mg/g (environ 19 %).

➤ Le taux décoloration du cristal violet sous les rayonnements UV et en absence du catalyseur ne dépasse pas 12,50 % après 180 min de traitement, ce qui confirme leur propriété récalcitrante.

➤ En présence de CZA4, la photodécoloration du CV est presque totale ( $\approx 97,27\%$ ) ce qui montre l'efficacité photocatalytique de notre matériau.

➤ L'influence de la concentration initiale du cristal violet sur l'efficacité de procédé CZA4/UV<sub>365</sub> indique que le temps de la photo-décoloration est proportionnel avec la concentration initiale du colorant CV.

➤ La cinétique de la photo-décoloration du CV traité par le système UV<sub>364</sub>/CZA4 est bien décrite par une cinétique d'ordre 1.

➤ La détermination des constantes du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, nous a permis de déduire que la vitesse d'adsorption est légèrement plus rapide à celle de la photodégradation.

➤ Le suivi par spectrophotométrie UV-Visible de la dégradation du cristal violet à 10 mg/l traités par le système UV<sub>365</sub>/CZA4 montre la diminution progressive des bandes d'absorption dans la région UV et visible, jusqu'à leurs disparition après 180 minutes d'irradiation. Ces résultats peuvent indiquer que les molécules de ce polluant sont dégradées totalement.

# Références Bibliographiques

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today*, 11 (1991) pp.173-301.
- [2]. Derrouche F. Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, Algérie (2006/2007).
- [3]. Caillere S, Henin S, Rautreau M. *Minéralogie des argiles*, 1<sup>ème</sup> Ed. Masson, Paris, (1982).
- [4]. Komarneni S, Kozai N, Roy R. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) pp.1329-1331.
- [5]. Hochstetter C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien, *J. Prakt. Chem.*, 27 (1842) pp.375-378.
- [6]. Manasse E. Rocce eritree e di aden della collezione Issel, *Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb.*, 24 (1915) pp.92.
- [7]. Besson H, Caillere S, Henin S. *Bull. Groupe français. Argile XXVI*, (1973) pp.79-89.
- [8]. Allmann R. The crystal structure of pyroaurite, *Acta Cryst. B*, 24 (1968) pp.972-977.
- [9]. Taylor H F W. Crystal structures of some double hydroxide minerals, *Miner Mag.*, 39 (1973) pp.377.
- [10]. De Roy A. Lamellar double hydroxydes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 (1998) pp.173-193.
- [11]. Hourri B, Legrouri A, Barroug A, Forano C, Besse J P. Removal of chromate ions from water by anionic clays, *J. Chim. phys.*, 96 (1999) pp.455-463.
- [12]. Millange F, Walton R I, Lei L, O'Hare D. Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Chem. Mater.*, 12 (2000) pp.1990-1994.
- [13]. De Roy A, Forano C, El Malki K, Besse J P, Occelli M L, Robson H E Editions. *Expanded clays and other microporous solids*, Van Nostrand Reinhold, New York, 2 (1992).
- [14]. Miyata S. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physical-chemical properties, *Clays and Miner.*, 23 (1975) pp.369-375.
- [15]. Ennadi A, Khaldi M, De Roy A, Besse J P. Structural results about localization of tetrahedral oxo-anions intercalated in lamellar double hydroxides, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 244 (1994) pp.373-378.
- [16]. Pausch I, Lohse H H, Schürmann K, Allmann R. Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds, *Clays and Miner.*, 34 (1986) pp.507-510.
- [17]. Mostari R. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France (2006).
- [18]. 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) pp.339-351.
- [19]. Lakraimi M, Legrouri A, Barroug A, De Roy A, Besse J P. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium- chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) pp.1007-1011.
- [20]. De Roy A. Lamellar double hydroxydes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 (1998) pp.173.
- [21]. Prasanna S V, Kamath P V. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and H-bonding interactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(2009) pp. 6315-6320.

## Références bibliographiques

---

- [22]. Fentui M, Belhadj Tahar A. Etude des interactions colorant-tensioactif : application a la de pollution, Diplôme de Master, Université Mohamed Boudiaf- Faculté sciences et de la technologie - Oran, Algérie (2014).
- [23]. Meyn M, Beneke K, Lagaly G. Ion-exchange reactions of layered double hydroxides, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) pp.5201-5207.
- [24]. Tichit D, Lutic D, Coq B, Durand R, Teissier R. The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts, *J. Catal.*, 219 (2003) pp.167-175.
- [25]. Akir S, Barras A, Coffinier Y, Bououdina M, Boukherroub R, Omrani A D. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of rhodamine B. *Ceram. Int.*, 42 (2016) pp.10259–10265.
- [26]. Costantino U, Nocchetti M. Layered doubles hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry, *Layered double hydroxides : present and future*, Ed. Rives V, NY: Nova Science Publisher, New York, (2001) pp.383-411.
- [27]. Fernandez J M, Ulibarri M A, Labajos F M, Rives V. The effect of iron on the crystalline phase formed up on thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites, *J. Mater. Chem.*, 8(1998) pp.2507-2514.
- [28]. Newman S P, Jones W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) pp.26-40.
- [29]. Toraishi T, Nagasaki S, Tanaka S. Adsorption behavior of  $\text{IO}_3^-$  by  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.*, 22 (2002) pp.17-23.
- [30]. Dekany I, Berger F, Imrik K, Lagaly G. Hydrophobic layered double hydroxides (LDHs): selective adsorbents for liquid mixture, *Colloid Polym. Sci.*, 275(1997) pp. 681-688.
- [31]. You Y, Zhao H, Vance G.F. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-é-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.*, 21(2002) pp.217-226.
- [32]. Choy J H, Kwak S Y, Jeong Y J and Park J S, Inorganic layerd double hydroxides as nonviral vectors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) pp.4041.
- [33]. Zhenwang L, Zhenlu C., Jianyan L. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, *World Conference on Non-Destructive Testing*, 15 (2000) pp.15-21
- [34]. Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, France (2004).
- [35]. DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes, 2000.
- [36]. Bouazza F. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Algérie (2012).
- [37]. Moncada S, Palmer R M, Higgs E A. Nitricoxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology, *Pharmacol. Rev.*, 43 (1991) pp.109-142.
- [38]. Desoille H, Scherrer J, Truhauter R. Précis de médecine du travail, 5<sup>ème</sup> Ed. Masson, (1987) pp.838-845.
- [39]. Rehn L. Blasengeschwülste bei Fuchsin-arbeitern, *A. KlinChir*, 50 (1895) pp.588-600.
- [40]. Combes R D, Haveland-Smith R B. 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) pp.101-243.

## Références bibliographiques

---

- [41]. Jenkins C L. Textile dyes are potential hazards, Arch. Environ. Health, 40 (1978) pp.7-12.
- [42]. Broome J R, Callaham M F, Heitz J R. Xanthene dye-sensitized photooxidation in the black imported fire ant, *solenopsis richteri*, Environ. Entomol. , 4 (1975) pp.883-886.
- [43]. Crepy M N. Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [44]. Iannidou O and Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) pp.1966-2005.
- [45]. Laipan M, Zhu R, Chen Q, Zhu J, Xi Y, Ayoko G A, He H. From spent Mg/Al layered double hydroxide to porous carbon materials. J. Hazard. Mater., 300 (2015) pp. 572-580.
- [46]. Montgomery Y J M. Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. Wiley J & Sons, New York, (1985).
- [47]. Atkins P W. Physical chemistry, 5Th Edition, Oxford University press, Oxford, (1994) pp.25-30.
- [48]. Manole Creangă C. Procédé adsorption-oxydation d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [49]. Arris S. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie (2004).
- [50]. Ferro-Garcia M A, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Moreno-Castilla C. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions, Langmuir, 14 (1998) pp.1880-1886.
- [51]. Barka N. 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, Université Ibn zohr Agadir, Algérie N°65 (2008), pp.40-65.
- [52]. Calvet R, Terce M, Arvieu J C. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants, Ann. Agron., 31(1980) pp.385-427.
- [53]. Bellir K. Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Mentouri- Constantine, Algérie (2002).
- [54]. Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthese V, Krimissa M. Sorption isothermes : a review on physical bases, modelling and measurement, Appl. Geochem., 22 (2007) pp.294-275.
- [55]. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) pp.1361-1403.
- [56]. Weber T W, Chakravorti R K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorption, AIChE J., 20 (1974) pp.228-238.
- [57] : Freundlich H M F. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem., 57 (1906) pp.385-470.
- [58]. Bessaha H. Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie (2017).
- [59]. Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (1898) pp.1-39.
- [60]. HO Y S, Mckay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J., 70 (1998) pp.115-154.
- [61]. Herrmann J M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today, 53 (1999) pp.115-129.

## Références bibliographiques

---

- [62]. Ben Assaker I. Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires - Application aux biocapteurs, Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne, France (2009).
- [63]. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis, fundamentals and applications, 1<sup>st</sup> Ed. BKC, Tokyo, (1999) pp.176.
- [64]. Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using  $\text{TiO}_2$  pellets, *Wat. Research*, 35 (2001) pp.1022-1028.
- [65]. Trillas M, Peral J, Donèch X. Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over supported  $\text{TiO}_2$  in a follow system, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67 (1996) pp.237-242.
- [66]. Feng S, Zhao J, Zhu Z. Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Mater. Sci. Eng. B*, 150 (2008) pp.116-120.
- [67]. Qamar M, Gondal M A, Yamani Z H. Synthesis of highly active nanocrystalline  $\text{WO}_3$  and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catal. Commun.*, 10 (2009) pp.1980-1984.
- [68]. Blake D M. 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).
- [69]. Chergui Bouterfa S, Ailloune R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : principe et application, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Telemcen*, (2007) pp.163-170.
- [70]. Huchon R. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon, France (2006).
- [71]. Bouraada M, Belhalfaoui F, Ouali M S, De Ménorval L C. Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg-Al layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) pp.463-467.
- [72]. Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *J. Coll. Interf. Sci.*, 270 (2004) pp.255-261.
- [73]. Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. 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) pp.434- 442.
- [74]. Qiuhong H, Zhiping X, Shizhang Q, Haghseresht F, Wilson M, Lu G Q. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll. Interf. Sci.*, 308 (2007) pp.191-199.
- [75]. Mantilla A, Tzompantzi F, Fernández J L, DíazGóngora J A I, Mendoza G, Gómez R. 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) pp.353-357.
- [76]. Parida K M, Mohapatra L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of azo dyes, *J. Chem. Eng.*, 179 (2012) pp.131-139.
- [77]. Xia S J, Liu F X, Ni Z M, Xue J L, Qian P P. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B, *J. Coll. Interface Sci.*, 405 (2013) pp.195-200.
- [78]. Hentit H, Ghezzer M R, Womes M, Jumas J C, Addou A, Ouali M S. 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) pp.37-44.