

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université Mohammed Seddik Benyahia _ Jijel

Faculté Des Sciences et de La Technologie

Département De Génie Des Procédés



Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Mémoire Présenté par

BOUFENCHOUCHE Ranya

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Etude de la séparation du méthyle orange par adsorption

Sur l'hydroxyde double lamellaire et par catalyse homogène

Soutenu le : 15/07/2021 devant le jury :

Rapporteur

Pr. K. Rida

Université MSB-Jijel

Président

Dr. F. Belferdi

Université MSB-Jijel

Examinatrice

Dr. S. Sferdjellah

Université MSB-Jijel

Année Universitaire 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force la volonté et surtout le courage pour pouvoir finir ce travail.

*Je remercie profondément mon encadreur Monsieur **K. RIDA**, professeur au département de génie des procédés, université de Jijel, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire, Merci pour votre indéfectible disponibilité, votre rigueur scientifique et pour vos conseils éclairés, et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier madame **F.Belferdi** et madame **S.Sferjellah** pour voire accepte de participer à mon jury.*

Je tiens à remercier vivement tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général et ceux du département de Génie des Procédés en particulier.

*Je remercie monsieur **Bouider Badis** doctorant en département de génie des procédés université de Jijel pour ses conseils ses remarques et ses aides. Et je remercie la doctorante **Salhi Meryem**.*



Dédicace

Je dédie ce travail en signe du respect, d'amour et de reconnaissance à

*Mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager, Pour leurs
sacrifices, que Dieu me les garde*

Mes très chères sœurs Ines ,et Assil

Mes très chers frères ,Mouaadh et Yahya

Mes très chers amies Imen, Kenza ,Nihed, Souaad

Mes très chères grands parents

Mes familles Boufenchouche et Boudeghdeghe ,grand et petit, proche et loin



Table des matières

Table des matières

Remerciement	
Dédicace	
Table des matières	I
Lite des tableaux.....	IV
Liste des figures	V
Liste des abréviations et symboles	VII
Introduction générale.....	1

Chapitre I :

Synthèse Bibliographique

I.1. La pollution de l'eau	2
I.2. Généralités sur les colorants	2
I.2.1. Définition	2
I.2.2. Classification des colorants.....	3
I.2.3. Applications des colorants	3
I.2.4. Toxicité des colorants	4
I.3. Méthodes de traitement des effluents colorés	4
I.3.1. Procédé d'adsorption	4
I.3.1.1. Description mécanisme d'adsorption.....	5
I.3.1.2. Types d'adsorption.....	5
I.3.1.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption	6
I.3.1.4. Cinétique d'adsorption	7
Capacité d'adsorption	7
I.3.1.4.1. Modèles cinétiques d'adsorption	7
Modèle du pseudo premier ordre	8
Modèle du pseudo second ordre.....	8
I.3.1.5. Isothermes d'adsorption	9
I.3.1.5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption	9
Modèle de Freundlich	9
Modèle de Langmuir	10

I.3.2. Procédés d'oxydation avancée	11
I.3.2.1. Principe de POA	11
I.3.2.1.1. Procédé fenton	12
I.4. Hydroxydes doubles lamellaires	13
I.4.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	13
I.4.2. Formule	14
I.4.3. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires	15
Surface spécifique	15
Capacité d'échange anionique	15
I.4.4. méthodes de synthèse des HDL	15
I.4.4.1. Co précipitation à pH constant	15
I.4.4.2. Echange ionique	16
I.4.4.3. Reconstruction	17
I.4.5. Domaines d'application	17
I.5. Les semi-conducteurs	18
I.5.1. Bande interdite (gap énergétique)	19
I.5.1.1. Le gap direct	19
I.5.1.2. Le gap indirect	19

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II.1. Synthèse de l'HDL à base de Cu, Zn et Cr	21
II.2. Techniques de caractérisations	22
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	22
II.2.2. Spectroscopie UV-visible	22
II.2.2.1. Etude spectrale du « Méthyle orange »	23
II.2.2.2. Dosage par spectroscopie UV-visible	25
II.2.2.3. Détermination de l'énergie de la bande interdit	26
II.2.3. pH de la charge nulle (pH _{PCN})	26
II.3. Procédures expérimentales	27

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Caractérisation physicochimique de l'HDL synthétisé	29
--	----

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	29
III.1.2. Détermination de l'énergie de la bande interdite(E_g)	30
III.1.3. Détermination du pH de la charge nulle (pH_{PCN}).....	34
III.2. Procédé d'adsorption.....	34
III.2.1. Etude de la cinétique d'adsorption du MO.....	34
III.2.1.1. Choix du meilleur adsorbant	34
III.2.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	35
III.2.1.3. Effet de pH	36
III.2.1.4. Effet de la concentration initiale et le temps de contact	37
III.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	38
Modèle du pseudo premier ordre	38
Modèle du pseudo second ordre	39
III.2.3. Etude de l'équilibre d'adsorption.....	40
III.2.3.1. Isothermes d'adsorption de colorant	40
Modélisation des isothermes d'adsorption.....	41
III.3. Etude de l'élimination du MO par le procédé catalytique « Procédé Fenton ».....	43
III.3.1. Etude de l'influence du pH sur la dégradation de MO.....	43
III.3.2. Etude de la cinétique de la dégradation de MO	46

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	3
Tableau I. 2 : Classification des colorants textiles	3
Tableau I.3 : La différence entre l'adsorption physique et chimique	6
Tableau I.4 : Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption	11
Tableau I.5 : Classification des procédés d'oxydation avancées	12
Tableau I.6 : Les conditions de la réaction Fenton	13
Tableau I.7 : Les semi-conducteurs les plus utilisés dans la catalyse hétérogène.....	18
Tableau I.8 : Les valeurs de E_g pour différents semi-conducteurs	19

Chapitre II

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique du méthyle orange	23
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres structuraux de maille de la phase CZC-HT et de l'hydrotalcite typique	30
Table III.2 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du MO sur CZC-HT et CAC.. ..	40
Tableau III.3 : Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du MO	42

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Différentes étapes de l'adsorption.....	5
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al	9
Figure I.3 : Structure générale d'un HDL.....	14
Figure I.4 : Structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur	18

Chapitre II

Figure II.1 : Organigramme de synthèse de CZC-HT par la méthode de Coprécipitation	21
Figure II.2 : Photo numérique du spectrophotomètre UV-vis utilisé.....	23
Figure II.3 : Spectre UV-visible du MO a différentes valeur du pH	24
Figure II.4 : Structures du sel de méthyle orange dans différentes conditions de pH	
(acide = rouge, base = orange)	25
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du MO a pH=6.5	25

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogramme de l'HDL synthétisé « CZC-HT »	29
Figure III.2 : Spectres d'absorption UV- Visible de CZC-HT et ses phases calcinés	31
Figure III.3 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'énergie photonique ($h\nu$) pour l'HDL synthétisé et ses phases calcinés	32
Figure III.4 : Représentation $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$ pour CZC-HT, CZC-280 et CZC-800.....	33
Figure III.5 : Point de charge nulle de l'HDL synthétisé CZC-HT et du CAC.....	34
Figure III.6 : Effet de la température de calcination sur l'adsorption du MO	35
Figure III.7 : Effet de la masse de CZC-HT(a) et CAC(b) sur l'adsorption de MO	35
Figure III.8 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de MO par CZC-HT(a) et CAC(b).....	37
Figure III.9 : Influence de la concentration initiale et du temps sur l'adsorption du MO Pour le (a)CZC-HT et le (b)CAC	38
Figure III.10 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre(a)CZC-HT,(b) CAC.....	38
Figure III.11 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre	39
Figure III.12 : Isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT(a) et CAC(b).....	40

Figure III.13 : Modèle de (a) Langmuir 2 (b) Freundlich d'isotherme d'adsorption du MO sur le CZC-HT.....	41
Figure III.14 : Modèle de (a) Langmuir 2 (b) Freundlich d'isotherme d'adsorption du MO sur le CAC.....	42
Figure III.15 : Trace de la forme non linéaire des modèles de Langmuir et Freundlich	43
Figure III.16 : Spectres d'absorbance de MO lors de sa dégradation [MO]=50mg/l, pH=6.3 [H ₂ O ₂]=3mM , [Fe ²⁺]=0.3Mm ,T=25C°	44
Figure III.17 : Spectre d'absorbance de MO lors du processus Fenton en fonction de pH [MO]=50mg/l, [H ₂ O ₂]=3mM , [Fe ²⁺]=0.3Mm ,T=25C°	44
Figure III.18 : Effet du pH sur la réaction Fenton : [MO]=50mg/l, [H ₂ O ₂]=3mM [Fe ²⁺]=0.3 mM, T=25°C	45
Figure III.19 : Représentation des modèles cinétiques : ordre Zéro (A) ; premier ordre (B) et second-ordre (C) de la dégradation de MO par la réaction Fenton en phase homogène	47

Liste des abréviations et symboles

MO : Méthyle Orange.

HDL : Hydroxydes doubles lamellaire.

HDL-CZC : Hydroxydes doubles lamellaire a base de CuZnCr.

HDL CZC-HT :Hydroxydes doubles lamellaire non calciné .

HDLc : Hydroxydes doubles lamellaire calciné.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscope électronique à balayage.

EDX : Energie dispersive de rayons X.

IR : Infra Rouge.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

Eg : énergie de gap.

UV : Ultra-violet.

Abs : Absorbance ou densité optique.

pH : Potentiel Hydrogène.

pH_{PCN}: Potentiel Hydrogène de la charge nulle.

pH_i: Potentiel d'Hydrogène initiale.

pH_f: Potentiel d'Hydrogène finale.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g).

q_m: La capacité maximale de l'adsorbant (mg/g).

q_{exp} : Quantité de soluté adsorbé expérimentale (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

C₀: Concentration initiale du substrat (mg/L).

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

V : Volume de la solution (ml).

m : Masse du support (g). **t** : Temps (min).

R : La constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

T : La température absolue (K).

k₁ : Constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

k₂ : Constante de vitesse de second ordre (g/mg.min)

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{-1/(1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$).

n : Constante de Freundlich.

B_c : Band de conduction.

B_v : Band de valence.

POA : Procédé d'oxydation avancée.

Symboles grecs

λ : Longueur d'onde (nm).

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm).

ε : Coefficient d'extinction molaire (L/cm. mol).

Introduction générale

Introduction générale

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [1].

Plusieurs méthodes sont mises en place afin d'éliminer les différents polluants organiques présents dans l'eau résiduaire venant des activités industrielles. Parmi ces méthodes, le procédé d'adsorption est le plus utilisé, la distribution des pores et les groupements fonctionnels lui confèrent un haut pouvoir adsorbant. D'autre part on trouve les procédés d'oxydation avancée et particulièrement le procédé Fenton en phase homogène largement étudié pour la dégradation des molécules organiques non-biodégradables.

Objectif de ce travail a été :

- La préparation d'hydroxydes double lamellaire (HDL) par la méthode de Co précipitation.
- L'étude comparative de l'adsorption de méthyl orange sur HDL et le CAC.
- L'élimination de méthyl orange par le procédé Fenton en phase homogène.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où seront décrits, d'une part, la pollution causée par les colorants ainsi que sur le phénomène d'adsorption et le procédé catalytique, et d'autre part, les propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires, leurs caractérisations et leurs domaines d'utilisation.
- Nous présentons dans la deuxième chapitre une description de la méthode de préparation de l'hydroxyde double lamellaire à base de Cu, Zn et Cr, et les techniques de caractérisation de cet argile à savoir : DRX, UV-visible, FTIR, Eg ainsi que les méthodes expérimentales et analytique pour le suivie du processus d'adsorption et d'oxydation avancés au milieu homogène.
- Le dernier chapitre a pour objectif de présenter et interpréter les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation de l'HDL et ses phases calcinées. Par la suite on étudie l'élimination de Méthyle Orange par le procédé d'adsorption et la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton.

Enfin en termine ce travail par une conclusion et des perspectives générales.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. La pollution de l'eau

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel, qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects qu'entraîne une perturbation de l'écosystème, dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement [1].

Les eaux de rejets de différentes industries sont devenues de vrais problèmes de santé et d'environnement. Car, non seulement ils rendent les milieux aquatiques inesthétiques et dangereux, mais polluent d'une façon certaine l'eau de consommation [2]. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau celle du textile, qui génèrent beaucoup de déchets organiques. : Phénols, hydrocarbures, détergents, pesticides, colorants ... etc [1].

I.2. Généralité sur les colorants

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t.an⁻¹. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t.an⁻¹, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [3].

I.2.1. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [4].

Les colorants se divisent en deux familles ; les colorants naturelles « extrait de la matière minérale ou organique » et ceux issus de la synthèse chimique [3].

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques comme le montre le **Tableau I.1.**

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [5].

Groupes chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Carbonyle (>C=O)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO ₂)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Nitroso (-N=O)	Hydroxy (-OH)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-CH=CH-)	Donneur d'électrons (-Cl)

I.2.2. Classification des colorants textiles

Dans le **Tableau I.2** est présenté le principe de classification le plus couramment rencontrés dans les industries textiles, basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats comme les fibres textiles, le papier, le cuir et les matières plastiques [6].

Tableau I.2. Classification des colorants textiles [7].

Classification chimique	Classification tinctoriale.
- Les colorants azoïques.	- Les colorants réactifs.
- Les colorants indigoïdes.	-Les colorants directs.
- Les colorants xanthènes.	- Les colorants de cuve.
- Les colorants nitrés et nitrosés.	- Les colorants basiques ou cationiques.
- Les colorants triphénylméthanes.	- Les colorants acides ou anioniques.
- Les phtalocyanines. .	-Les colorants mordants

I.2.3. Application des colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour [3,8].

- L'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.
- Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits pharmaceutiques.

- Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malarique, etc.).
- L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée.

I.2.4. Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [6].

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. 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 (REHN, 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [3].

I.3. Méthodes de traitement des effluents colorés

Plusieurs méthodes sont mises en place afin d'éliminer les différents polluants organiques réfractaires tel que les colorants, les composés phénoliques...etc. Présentent dans l'eau résiduaire venant de l'activité industrielle. Parmi ces méthodes nous citons les traitements biologiques, traitements thermiques, traitements physiques « adsorption, filtration membrane et l'extraction), traitement physico-chimique (coagulation-floculation », et les procédés catalytiques « Fenton » [9].

Dans notre travail, les procédés des traitements étudiées sont le procédé d'adsorption et le procédé catalytique.

I.3.1. Procédé d'adsorption

Le but de cette technique est de séparé les polluants qu'ils existent a la phase liquide et le faire déplacé à la phase solide.

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules de fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans modification du volume de ce milieu poreux [10,11].

I.3.1.1. Description de mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes **Figure I.1** dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus.

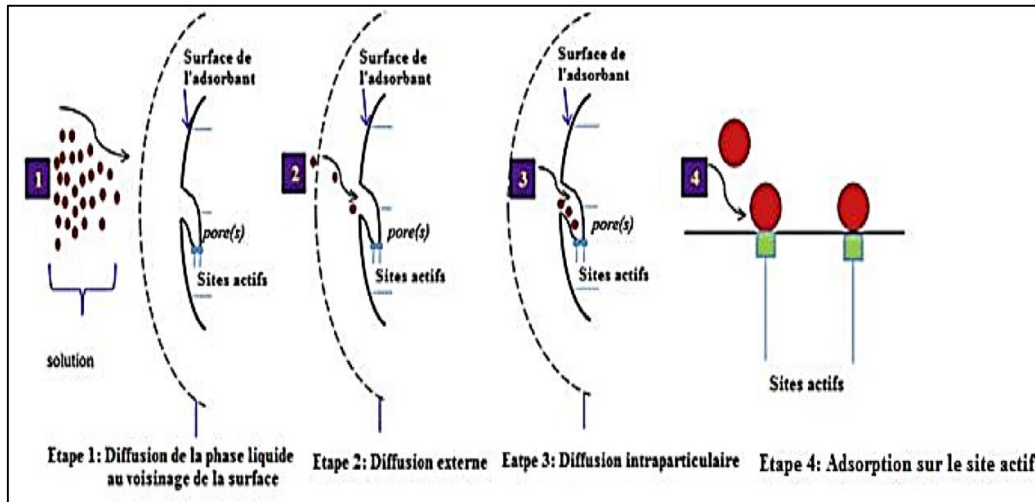


Figure I.1. Différentes étapes de l'adsorption [12].

1- La diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2- La diffusion externe, au cours de laquelle le soluté se propage à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.

3- La diffusion intra particulaire, où les molécules se diffusent à travers des réseaux de micropores.

4- La cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie, ils sont considérés comme immobiles. Cette étape est très rapide dans le cas d'une physisorption et par conséquent la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport [12].

I.3.1.2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée, lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique comme c'est montré sur le **Tableau I.3** [13].

Tableau I.3 : La différence entre l'adsorption physique et chimique [14].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	physique	chimique
Chaleur d'adsorption	< 40(KJ/mol)	>40(KJ/mol)
Désorption	Facile	difficile
Spécificité	Non spécifique	spécifique
La vitesse d'adsorption	Rapide	lente
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La nature d'adsorption que sur l'adsorbant	La qualité d'adsorbat élevée dépend d'avantage de l'adsorption	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbant
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par élèvement de température

I.3.1.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, les unes sont liées à la nature de l'adsorbant comme :

- La densité.
 - La distribution et la taille des pores.
 - La surface spécifique.
 - La nature et des groupements fonctionnels superficiels.
- Et aussi à la nature de l'adsorbat comme :
- La forme ionique ou non dissociés.
 - La solubilité.
 - L'existence ou non des liaisons insaturées.
- Les conditions opératoires tel que le pH du milieu, la vitesse d'agitation, la température. etc., peuvent aussi avoir un impact sur l'adsorption [15].

I.3.1.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'absorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu. Ces derniers paramètres ont montré que l'absorption est relativement rapide sur un solide non poreux est beaucoup plus lent [16].

✓ Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle est exprimée par la relation suivante [17].

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I.1})$$

Sachant que :

q_t : Capacité d'adsorption (**mg/g**).

C_0 : Concentration initiale du substrat (**mg/L**) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (**mg/L**) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (**L**).

m : Masse du support (**g**).

I.3.1.4.1. Modèles cinétiques d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité adsorbée de colorant en fonction du temps de contact permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur les étapes d'adsorption [18].

La cinétique de fixation résulte De nombreux modèles cinétiques. Mais seulement deux modèles très connus dans la littérature ont été utilisés dans ce travail.

✓ Modèle du pseudo premier ordre

Dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [19]. Il donnée par l'équation (I.2) (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.2})$$

Avec :

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (**mg/g**).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (**mg/g**).

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (**min⁻¹**).

L'intégration et la linéarisation de l'équation (I.2) donne

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.3})$$

✓ Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [20].

Ce modèle peut être exprimé par l'équation (I.4) de la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.4})$$

L'intégration et la linéarisation de l'équation (I.4) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

q_e et q_t : Représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t respectivement (**mg/g**).

k_2 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre (**g/mg. min**).

I.3.1.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable. A une température donnée La quantité de molécules (adsorbat) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbat par masse de solide [21]. Son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [22].

Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée sont classés en quatre principales classes représentées dans la **Figure I.2**.

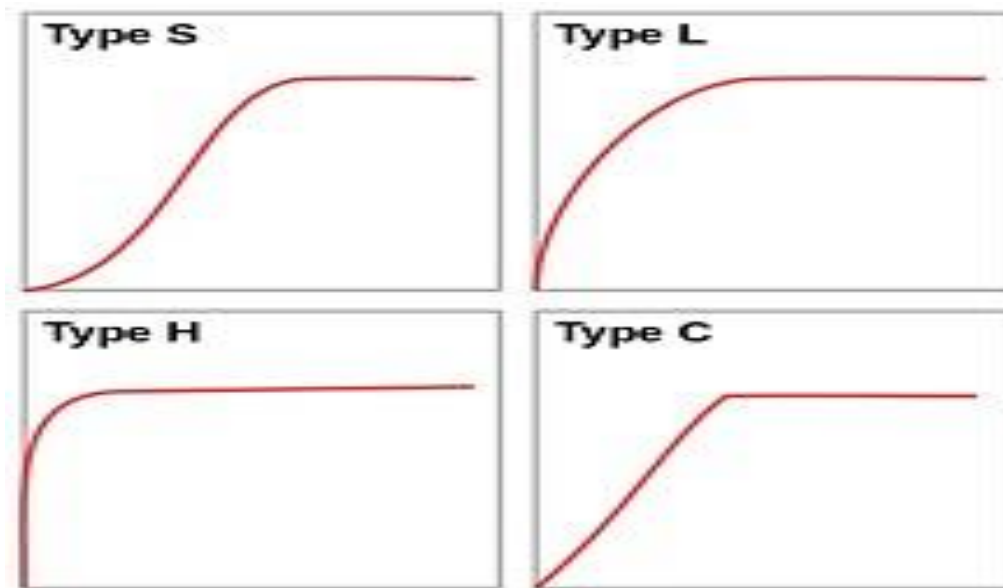


Figure I.2 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al [23].

I.3.1.5.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

❖ Modèle de Freundlich

On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [24]. Et notamment que les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique [25].

Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.6)$$

q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L).

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{L}^{(1/n)} / \text{g}$).

n : Constante a une valeur supérieure à 1, en général comprise entre 2 et 10.

❖ Modèle de Langmuir

L'applicabilité de modèle de Langmuir indique que les sites d'adsorption sont spécifiques, indépendants et équivalents énergiquement [26]. Ce modèle est basé sur les approximations suivantes [27].

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption.
- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + C_e \cdot K_L} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

q_e : La quantité de polluant adsorbé à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : La capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_L : La constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

C_e : La concentration de polluant à l'équilibre dans la solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

De plus, le paramètre de Langmuir R_L « le paramètre adimensionnel de Hall » calculé par la relation suivante [28].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.8})$$

C_0 : La concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

$0 < R_L < 1$ favorable.

$R_L = 1$ linéaire.

$R_L > 1$ défavorable.

Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption précédents sont résumés dans le

Tableau I.4.

Tableau I.4 : Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption [15].

Isotherme	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir 2	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir 3	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_1 q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$

I.3.2. Procédés d'oxydation avancée

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les procédés d'oxydation avancée [29].

I.3.2.1. Principe de POA

Cette technique de POA consiste à générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluantes organiques [30]. Elles sont caractérisées par la production des radicaux OH qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tel que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tel que CO₂ et H₂O [31].

Les radicaux hydroxyles peuvent être produits par des procédés photochimiques et non photochimiques comme sont montrés sur le **Tableau I.5**.

Tableau I.5 : Classification des procédés d'oxydation avancées [32].

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électronique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)
Sonolyse	Photolyse de L'Ozone (UV/O ₃)
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ /UV)
Radiolyse	UV/ H ₂ O ₂ / O ₃
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H ₂ O ₂)
Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂)	Photocatalyse Hétérogène

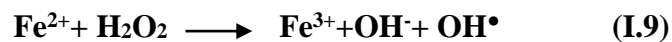
Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur [33].

Malgré les avantages de POA. leur utilisation restent limitées à cause de la consommation relativement importante de réactifs qui les rendent très coûteux pour traiter les polluants très concentrés.

Dans notre étude nous avons choisi le procédé Fenton comme un procédé de traitement catalytique

I.3.2.1.1. Procédé Fenton

Le procédé fenton c'est un procédé de la catalyse homogène. C'est une réaction d'oxydation avancée son été rapportée pour la première fois par HJ Fenton [34] .il utilise un mélange de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et des ions ferreux (Fe²⁺) en milieu acide [35]. Pour produire les radicaux d'hydroxyde (OH•) suivant la réaction (I.9) :



Ces derniers ont un pouvoir oxydant élevé permettant d'oxyder de manière **non sélective** les polluants organiques et les convertir en CO₂ et H₂O dans un processus appelé minéralisation.

L'oxydation de Fenton a une grande variété d'applications en raison de son taux de génération plus élevé de radicaux hydroxyles, de son taux de minéralisation, de sa disponibilité bon marché

et de sa manipulation facile [36]. Aussi été efficacement utilisée dans les processus de traitement des eaux usées pour l'élimination de nombreux produits organiques toxiques [37].

D'après tous ces avantages, l'inconvénient majeur du procédé Fenton, c'est la limite de pH de milieu réactionnel qui doit être dans la gamme étroite ($2,5 < \text{pH} < 3,5$).

Le choix des conditions optimales de la réaction de Fenton a été établi à partir des résultats obtenus par plusieurs chercheurs comme montrer sur le **Tableau I.6**.

Tableau I.6 : Les conditions de la réaction Fenton.

Référence	conditions expérimentales optimale	Taux de dégradation %
[8]	1) [MO]=30mg/l ; [Fe ²⁺]=0.3mM [H ₂ O ₂]=3mM ; V _{ag} =200tr/min T°= +-20C° ; pH=6.3 ; T=60m	94.7%
[8]	2) [MO]=20mg/l ; [Fe ²⁺]=0.3mM [H ₂ O ₂]=3mM ; pH=6.3 T° =+-20C° ; V _{ag} =250tr/min	91.81%
[35]	3) [MO]=17.75mg/l ; [Fe ²⁺]=0.19mM [H ₂ O ₂]=2.93mM; V _{ag} =250tr/min; pH=2.79 T=15min ; T°= T _{ambiante}	97.8%

I.4. Hydroxydes doubles lamellaires comme adsorbants et catalyseurs

La science des matériaux consiste en la dépendance de leurs utilisations sur leurs propriétés. Les matériaux contiennent en général les défauts tels que les joints de grains, les sites interstitiels et les dislocations. Ceci les rend capables d'acquérir des propriétés physiques adéquates. On distingue plusieurs types de matériaux tels que les métaux, les céramiques, les polymères, les composites. Les hydroxydes doubles lamellaires et les semi-conducteurs [38].

I.4.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont, en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Dans la nature ces argiles sont très rares [39]. Elles s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sont des composés solides formés d'un

empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre les quels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite Mg (OH)₂, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive [40].

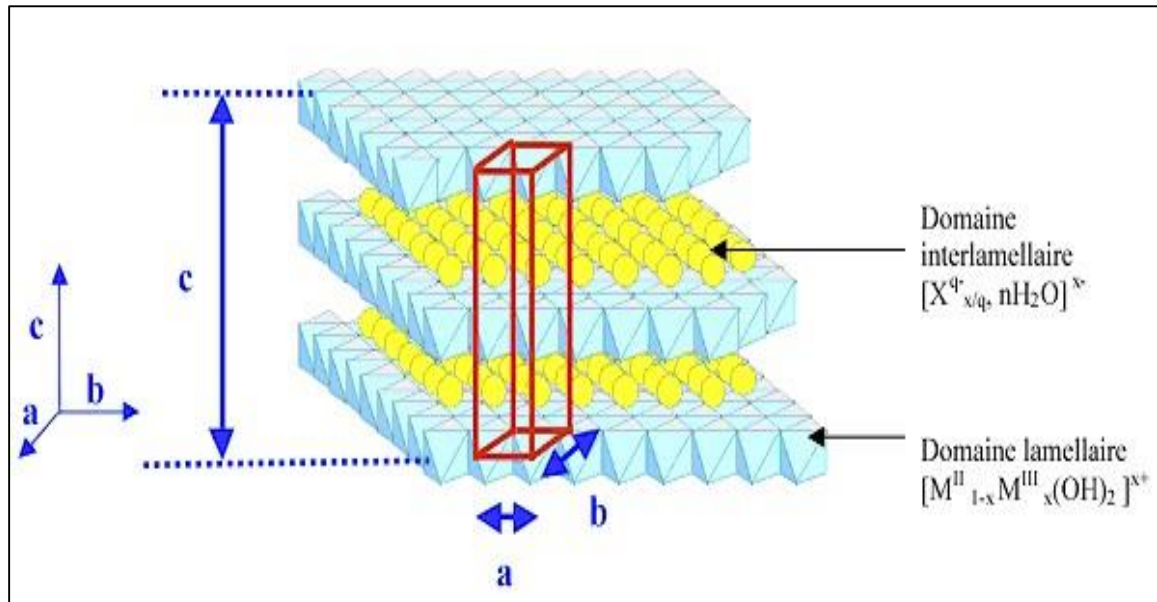


Figure I.3 .Structure générale d'un HDL.

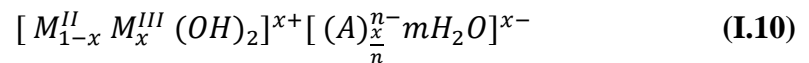
a : distance Métal-Métal,

b : distance Métal-Oxygène,

c : 3 fois la distance inter feuillet [41]

I.4.2. Formule

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent ainsi être décrits par la formule chimique suivante [42-44]



x : La fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme $x = \frac{M^{III}}{(M^{II} + M^{III})}$ (I.11)

La valeur est comprise entre (0,2-0,33) [45,46].

M^{II}, M^{III} : Présentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement [47].

M^{II} : Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺.

M^{III} : Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺.

A^{n-} : Représente, l'anion de compensation intercalé de valence situé dans l'espace inter foliaire (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_2^- et les anions organiques).

L'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^-$ [48-50].

n : La charge d'anion. m : le nombre de molécule d'eau avec $m=1-\frac{3}{x}$. (I.12)

R = Le rapport molaire généralement entre (2-3) [51,52].

I.4.3 Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Parmi les propriétés essentielles des hydroxydes doubles lamellaires HDL, qui permettent de définir ce type d'argile de façon plus complète.

✓ Surface spécifique

La surface spécifique des HDL est un paramètre très important, elle est égale **20-120 m² /g** [53].

✓ Capacité d'échange anionique (CEA)

La capacité d'échange anionique (CEA) est la quantité d'anions retenus par les constituants solides et susceptibles d'être échangés avec d'autres anions [54]. Elle est généralement entre **2-5 mmol/g** [55].

I.4.4. Méthodes de synthèse des HDL

Il existe plusieurs méthodes de synthèse : la Co précipitation à pH constant, l'échange anionique, qui sont les plus utilisés et la reconstruction de la structure calcinée qui est moins courante.

I.4.4.1. Co précipitation à pH constant

La Co précipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée, elle permet d'obtenir des HDL avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inters feuillets [56]. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [57].

Pour synthétiser des phases HDL par la précipitation, il faut que :

- La valeur du rapport molaire entre les métaux (x) varie entre 0,2 à 0,33.
- La quantité des anions à introduire est déterminée en se basant sur la relation suivante

$$1/n \leq A^{n-}/M^{3+} \leq 1$$

- Le choix de la valeur de pH, qui dépend de la nature et la concentration des cations métalliques, doit être supérieur ou au moins égal au pH de précipitation du métal le plus soluble [58].

La synthèse par Co précipitation représente certains avantages comme :

- Haute pureté des produits.
- Contrôle de la morphologie de produits.
- Nécessitant pas de solvant organique.

Malgré ces avantages, la méthode Co précipitation a montrée quelques limites d'utilisation, et la contrainte majeure est la dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH et qui rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de synthèse [59].

I.4.4.2. Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topo tactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont-elles changées [60].

Cette méthode consiste à mettre en contact l'anion que l'on désire intercaler avec le précurseur HDL. Le milieu réactionnel est agité pendant plusieurs heures sous une atmosphère contrôlée. Pour favoriser l'échange total, le protocole sera modifié en changeant la température, le temps de réaction, la nature du milieu réactionnel. Le choix du précurseur HDL joue un rôle important [61]. Le processus général de cette méthode peut être décrit comme suivre



Cette méthode s'avère très avantageuse dans certains cas, en particulier lorsque l'HDL souhaité ne peut pas être obtenu par Co précipitation [62].

I.4.4.3. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination (souvent il s'agit de l'anion carbonate CO_3^{2-}), il peut être remplacé par une autre entité anionique. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDL. Une fois remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exemple de CO_2 , les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL se recombinent pour former une nouvelle phase HDL contenant le nouvel anion désiré intercalé entre les feuillettes. Tout le problème consiste à trouver la bonne température de calcination qui change d'un matériau à un autre [63].

I.4.5. Domaines d'application

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique. Les composés lamellaires de type hydrotalcite suscitent un vif intérêt à l'heure actuelle dans de nombreux secteurs de recherche, tant sur le plan fondamental, que dans des applications industrielles [23].

- HDL sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac.
- 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.
- Les HDL interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage.
- Être utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs.
- Peuvent éliminer les contaminants anioniques dangereux présents dans les eaux usées.
- Les HDL sont utilisées comme agents anti-inflammatoires et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie.
- Apparaître comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence.

I.5. Photo catalyseur : Semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux à structure cristalline [64]. Dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants $10^{-6}\text{S/m} < \sigma < 10^5\text{S/m}$. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants, leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs. Le comportement électrique des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie [65].

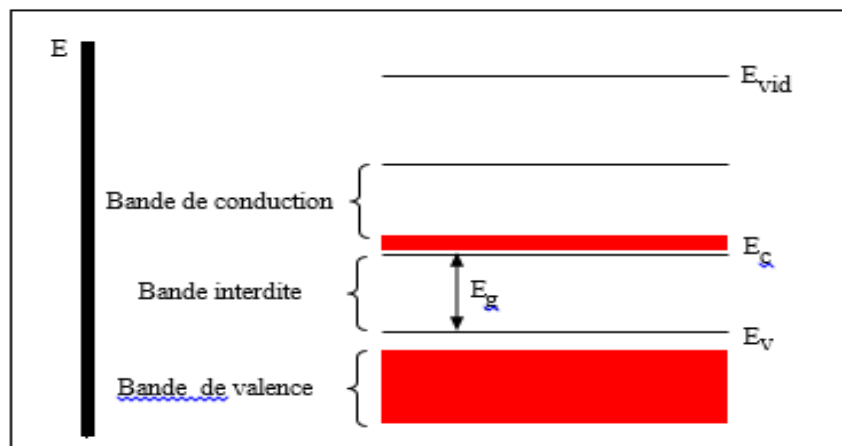


Figure I.4. Structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur [66].

Les semi-conducteurs les plus utilisés dans la catalyse hétérogène sont représentés dans le **Tableau I.7.**

Tableau I.7 : Les semi-conducteurs les plus utilisés dans la catalyse hétérogène

Semi-conducteur	Formule général	exemple
Pérovskites	ABX ₃	CaTiO ₃
Spinelles	AB ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
Pyrochlore	A ₂ B ₂ O ₇	Bi ₂ Ru ₂ O ₇

Les valeurs de gap pour différents semi-conducteurs sont présentées sur le **Tableau I.8**.

Tableau I.8 : les valeurs de E_g pour différents semi-conducteurs.

Matériau	E_g (eV)
ZnO	3.2
TiO ₂	3.18
GaSb	1.4

I.5.1 Bande interdite (gap énergétique)

Dans un semi-conducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est appelé largeur de bande interdite, ou tout simplement gap noté E_g , dans lequel, un porteur de charge ne peut se retrouver. Sa valeur ne dépasse pas à 3.5eV [67].

L'énergie de bande interdite correspond à la différence entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence [68], c'est à dire :

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{I.14})$$

I.5.1.1. Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde (k).

I.5.1.2. Gap indirect

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde (k).

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, notamment dans le processus radiatif, les processus d'adsorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que les semi-conducteurs à gap indirect [69].

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode de préparation de l'hydroxyde double lamellaire à base de Cu, Zn et Cr, et les techniques de caractérisation de cette argile à savoir : DRX, UV-visible, FTIR, Eg ainsi que les méthodes expérimentales et analytique pour le suivie du processus d'adsorption et d'oxydation avancés au milieu homogène.

Dans cette étude le méthyle orange qui est un colorant anionique est utilisé comme molécule modèle lors de l'élimination et de la dégradation.

II.1. Synthèse de l'HDL à base de Cu, Zn et Cr

La phase Cu-Zn-Cr-HDL a été préparée par une simple méthode de Co-précipitation. Une solution (A) des sels métalliques est préparée à partir d'un mélange de proportions adéquates de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et ZnCl_2 et $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec un rapport molaire $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} / \text{Cr}^{3+} = 2$. Une solution contenant le Na_2CO_3 (0,2M) et NaOH (1M) est ajoutée goutte à goutte à la solution (A) sous agitation en maintenant le pH à 8-9 [70,71]. Puis le mélange réactionnel est chauffé à 60°C . Le précipité obtenu est filtré, lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'avoir un pH presque neutre, puis séché dans l'étuve à 80°C pendant 24h. Enfin un broyage jusqu'à l'obtention d'une poudre gris homogène.

La poudre obtenue est ensuite calcinée à différentes températures pendant 3h afin d'étudier l'effet de la température de calcination sur les propriétés de l'HDL synthétisé à éliminer le MO.

La poudre obtenue de l'HDL non calciné et calciné est notée CZC-HT, CZC-T respectivement, avec T la température de calcination.

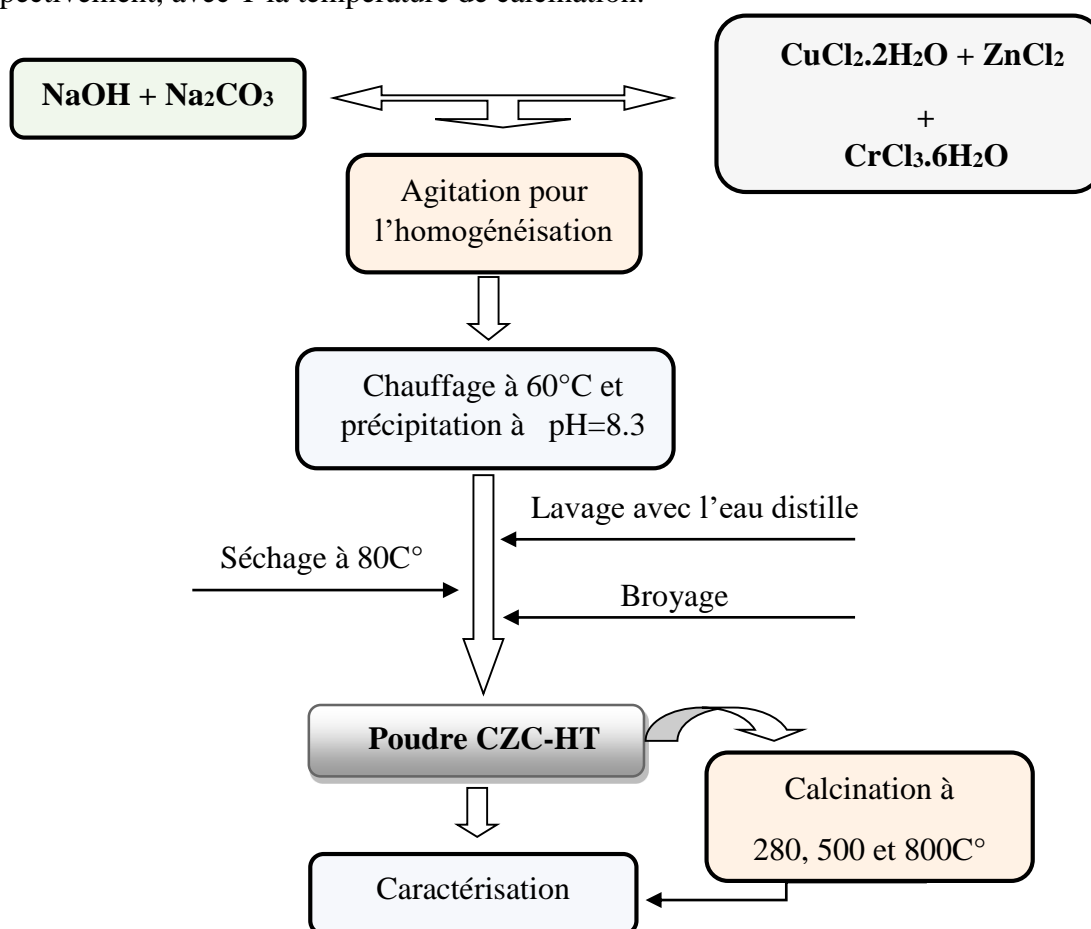


Figure II.1 : Organigramme de synthèse de CZC-HT par la méthode de Co-précipitation.

II.2. Techniques de caractérisations

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide, de contrôler sa pureté et de confirmer que ses atomes cristallisés sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques [72]. L'analyse de diffraction des rayons X de l'HDL préparé a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre (Siemens D501), en utilisant un rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre (0.154178 nm) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40KV, courant 40 mA). Ceux-ci, pour identifier les phases formées, et indexer les pics et de calculer les paramètres de maille en les comparant à ceux des fiches ASTM tirées du logiciel Highscore.

Le diagramme de diffraction de rayons X en poudre a été enregistré dans la plage de 2θ de 5 à 80° avec un pas de 0,017°.

La taille moyenne des cristallites de l'HDL synthétisé a été estimée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer (II.1) [73]. Sa valeur a été calculée sur la base de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et à été trouvée à environ 19,2nm.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.1})$$

D = taille moyenne des cristallites en nm, k = facteur de forme (0,89), λ = longueur d'onde des rayons X ($\text{CuK}\alpha=1,54 \text{ \AA}$), β = largeur à mi-hauteur de chaque pic diffracté en radians, et θ = Angle de diffraction des rayons X en degré.

II.2.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Cette technique d'analyse, souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, se base sur la Loi de Beer-Lambert (II.2) pour des longueurs d'ondes correspondant au maximum des bandes d'absorption.

$$A = \epsilon.l.C \quad (\text{II.2})$$

A : L'absorbance à une longueur d'onde définie sans unité.

C : La concentration molaire de la solution en (mol.L^{-1}).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire en ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

I: La longueur de trajet optique dans la solution traversée (Epaisseur de la cuve utilisée).

Nous avons utilisé un appareil spectrophotomètre UV_1601 SHIMADZU **Figure II.2** présente au niveau du laboratoire d'MPCA à l'Université de Jijel, muni d'une cuve de 1 cm de largeur et qui permet de mesurer directement les densités optiques.

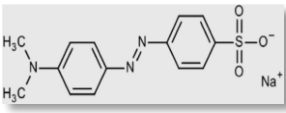


Figure II.2 : Photo numérique du spectrophotomètre UV-visible utilisé.

II.2.2.1 Etude spectrale du « Méthyle orange »

Dans cette étude le méthyle orange un colorant de type anionique est utilisé comme molécule modèle lors de la dégradation et l'élimination catalytique, ses caractéristiques physico-chimiques ainsi que sa structure sont données dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique de méthyle orange [35].

Nom IUPAC	Sodium 4[(4-diméthyle lamino)phenyldiazenyl]bensenesulfonique
Structure chimique	
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3 NaO_3 S$
Masse moléculaire	327.34 g/mol
Masse volumique	1.28 g/cm ³
Point de fusion >300 C°	
Solubilité dans l'eau	oui [0.5g/100ml (20C°)]

Une étude du spectre UV-visible d'une solution aqueuse de Méthyle orange (10 mg. L^{-1}) à différents pH à des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 700 nm, nous a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{max}). Ce spectre a pH=6.5 présente une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorbance situé à **464 nm** qui est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement AZO. Cette dernière est responsable de la coloration orange qui caractérise le MO à cette valeur du pH [74].

En milieu acide (pH=3), on remarque que le spectre d'absorbance UV-visible du MO **Figure II.3** sur la forme moléculaire présente un déplacement bathochromique de la bande principale étant situé à 501 nm, et une augmentation significative du coefficient d'extinction molaire. Par contre à pH = 11 la forme anionique prédomine et la bande principale reste à 464 nm [74].

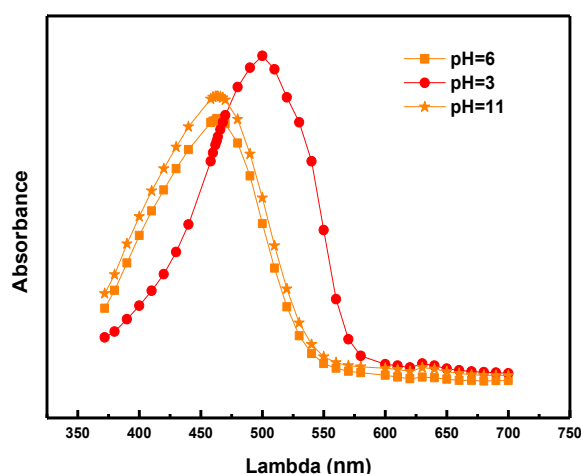


Figure II.3 : Spectre UV-visible du MO a différentes valeurs du pH

La couleur de la solution du méthyle orange liée au pH résulte de changements dans la façon dont les électrons sont confinés dans la molécule lorsque les ions hydrogène sont attachés ou détachés. Le méthyle orange est l'un des colorants azoïques qui sont souvent utilisés comme colorants textiles et dont la structure varie en fonction de l'acidité **Figure II.4**.

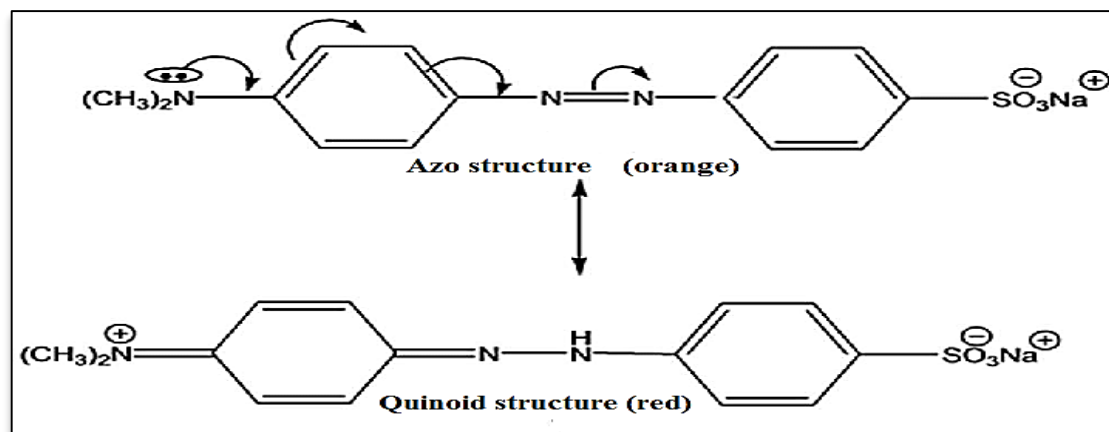


Figure. II.4 : Structures du sel de méthyle orange dans différentes conditions de pH (acide = rouge, base = orange) [75].

II.2.2.2. Dosage par spectroscopie UV-visible

Afin d'établir la courbe d'étalonnage [Absorbance = f (C_0)], des solutions de MO ont été préparées dans des flacons de 50 ml avec des concentrations comprises entre 10mg/L et 50 mg/L à partir d'une solution "mère" de concentration initiale $C_0=100$ mg/L. Les solutions sont dosées par UV-visible à $\lambda_{\max} = 464$ nm, milieu neutre (pH=6.3).

La courbe d'étalonnage du colorant MO est représenté sur la **Figure II.5**.

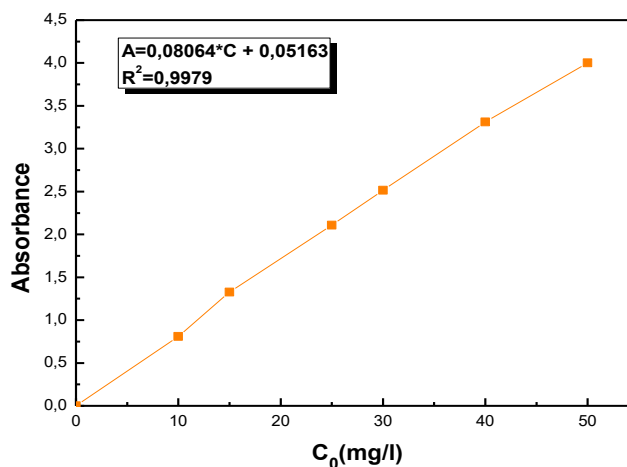


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du MO a pH=6.5.

La spectroscopie UV-Visible permet de suivre la dégradation ou l'élimination du colorant et de calculer les quantités adsorbées à chaque instant t, celle-ci, exprimée en milligramme du soluté par gramme de solide adsorbant.

II.2.2.3. Détermination de l'énergie de la bande interdite :

L'énergie de gap des matériaux étudiés ont été également calculée à l'aide des données d'absorption du spectrophotomètre UV-visible. L'objectif de cette analyse est de classer électriquement les matériaux étudiés (conducteur, semi-conducteur et isolant).

Pour déterminer le gap d'énergie des matériaux préparés, des solutions colloïdales très stables ont été préparées par dissolution de très faibles quantités dans l'éthanol et agités par ultrason pendant 30 minutes. Un balayage entre 200 et 800 nm été réalisé pour enregistrer les courbes d'absorbance.

Le gap optique du matériau peut être mesuré en utilisant l'équation de Tauc (II.3) [76,77].

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.3})$$

Avec :

hν : L'énergie des photons.

E_g : La valeur de l'énergie du gap optique.

B : Constante indépendante de l'énergie.

n : Constante qui représente les transitions optiques des électrons en bordure de la bande électronique des particules, **n = 2** pour la transition indirecte autorisée et **n = 1/2** pour la transition directe autorisée qui dépend de la nature du matériau, qu'il soit cristallin ou amorphe, et **α** est le coefficient d'absorption qui peut être exprimé comme suit :

$$\alpha = \frac{2,303.A}{l} \quad (\text{II.4})$$

Où

A : L'absorbance.

l : L'épaisseur de la cuve en (cm).

II.2.3. pH de la charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle (les charges positives sont égales aux charges négatives). Sa détermination est réalisée par la procédure suivie par Orfao et al [78]. Nous préparons cinq solutions de 25 mL du NaCl de concentration 0,01M, contenant 25mg de (CZC-HT ou CAC).

Avec des pH compris entre 2 et 12. Le pH est ajusté par l'addition d'une solution HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M), et le pH final est mesuré après 24 h d'agitation. Le pH_{PZC} est définie comme le point d'intersection entre la courbe $\Delta pH = f(pH_{initial})$ et la droite ($\Delta pH = 0$).

II.3. Procédures expérimentales

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode discontinu. Les effets du pH de la solution, de la masse d'adsorbant et de sa température de calcination (dans le cas de l'HDL synthétisé) ont été étudiés avec une concentration de 50 mg/L de MO. Des prélèvements ont été effectués à différents temps de contact jusqu'à 120 min et après centrifugation, la concentration résiduelle du colorant dans le surnageant a été déterminée par la spectroscopie UV-vis.

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre, ainsi d'examiner l'influence de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi la cinétique d'adsorption pour deux concentrations initiales en Méthyle Orange (50 et 100 mg/L) en gardant les autres paramètres constants (Rapport : masse d'adsorbant/ Volume de la solution = 0.5 g/L, pH de la solution, Température ambiante).

L'étude des isothermes a été faite dans une gamme de concentrations initiales allant de 10 à 200 mg/L. Des masses de 25mg de l'adsorbant avec des volumes de 50ml de la solution sont placées sur un agitateur magnétique à la température ambiante jusqu'au temps d'équilibre.

L'oxydation du Méthyle Orange a été réalisée par le réactif de Fenton qui était composé d'un mélange de $FeSO_4$ et H_2O_2 30%. Les quantités nécessaires de Fe^{2+} et H_2O_2 ont été ajoutées simultanément dans la solution du colorant. La cinétique de l'oxydation a été suivie par prélèvement d'échantillons à intervalle de temps régulier. La concentration résiduelle du colorant dans la solution à différents moments de l'échantillonnage a été déterminée par spectroscopie UV-visible à des longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorbance (464-501 nm) à différents pH.

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

Cette partie de travail a pour objectif de présenter et interpréter les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation de l'HDL et ses phases calcinées.

Après on fait l'étude du procédé d'adsorption de colorant anionique. A cet effet, nous avons étudié, l'influence de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant de l'HDL testé, en particulier, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en colorant. Nous avons de même entrepris une étude comparative, pour cette raison nous avons étudié l'adsorption du Méthyle Orange sur le CAC qui est l'adsorbant le plus utilisé.

Enfin, dans le même but d'éliminer le MO une dégradation catalytique de ce colorant est réalisée par le procédé Fenton en phase homogène. Une étude de la cinétique et sa modélisation, après avoir l'influence de pH de la solution, nous permet de comprendre le mécanisme de la dégradation de ce polluant par ce procédé d'oxydation avancée.

III.1. Caractérisation physicochimique de l'HDL synthétisé

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme DRX de CZC-HT présenté sur la figure (III.1), met en évidence les réflexions caractéristiques d'une seule phase des Hydroxydes double lamellaire [78-80]. L'indexation du spectre est réalisée dans un système hexagonal (le groupe d'espace des HDLs étant généralement $R3m$). Ce dernier présente des pics de formes différentes. Les raies (00l) observés sont les pics (003) et (006) qui sont étroits et symétriques, présentent une meilleure intensité, et leurs positions (en 2θ) donnent directement accès aux valeurs des distances inter lamellaires [$d_{hkl}=d_{(003)}=2d_{(006)}$], et au paramètre de la maille hexagonale $c(\text{Å})=3d_{(003)}$. La raie de diffraction (110), située au voisinage de $2\theta=60^\circ$ permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, et le paramètre de maille $a(\text{Å})=2d_{(110)}$ représente la distance cation –cation dans le feuillet [81].

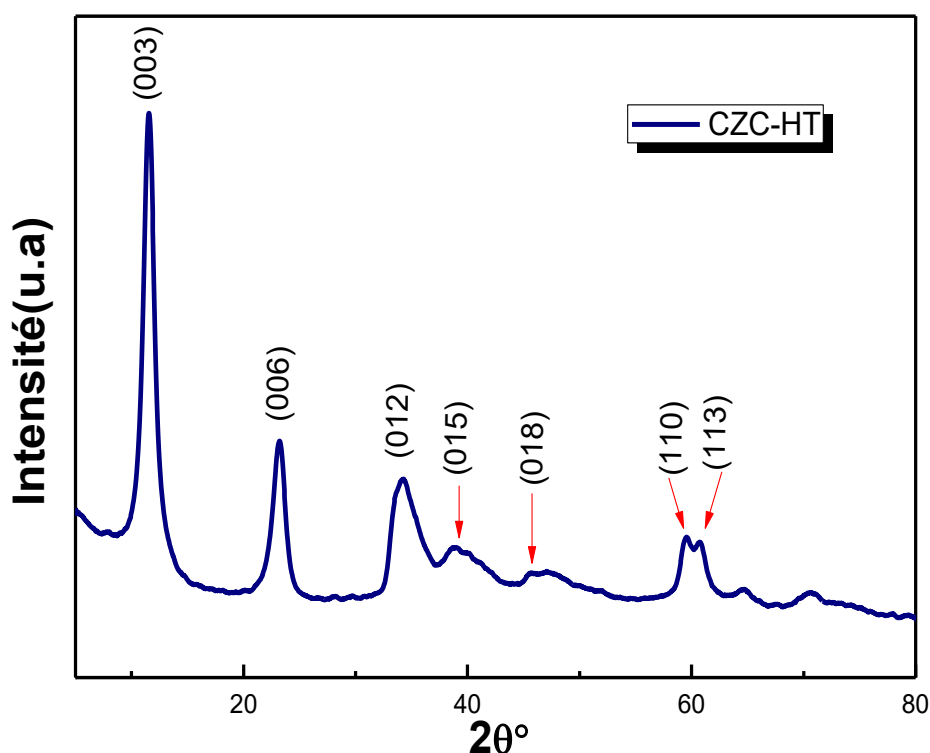


Figure III.1 : Diffractogramme de l'HDL synthétisé « CZC-HT ».

Les paramètres de maille déterminés graphiquement à partir du diffractogramme sont regroupés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Paramètres structuraux de maille de la phase CZC-HT et de l'hydrotalcite.

Composé	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ .3H ₂ O[82]	CZC-HT
a(A°)	3,0420	3,1153
b(A°)	3,0420	3,1153
c(A°)	22,6640	22,9744
α(°)	90	90
β(°)	90	90
γ(°)	120	120
D(nm)	/	19,2
V de la maille (10 ⁶ .pm ³)	181,63	193,09

Les valeurs de «a» et «c» étaient proches à celles de l'hydrotalcite à base de Mg et Al (Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃.3H₂O, JCPDS No. 96-210-2793[82]). Avec une légère augmentation qui peut être liée à la différence de densité de charge électrique de couche et au rayons ioniques pour différents cations métalliques, qui pourrait changer l'orientation des ions carbonates inter couche par rapport aux feuilles d'hydroxyde du matériau [83].

III.1.2. Détermination de l'énergie de la bande interdite (E_g)

La **Figure III.2** montre les spectres d'absorption de l'HDL synthétisé CZC-HT et ses phases calcinés ; CZC-280, CZC-500 et CZC-800.

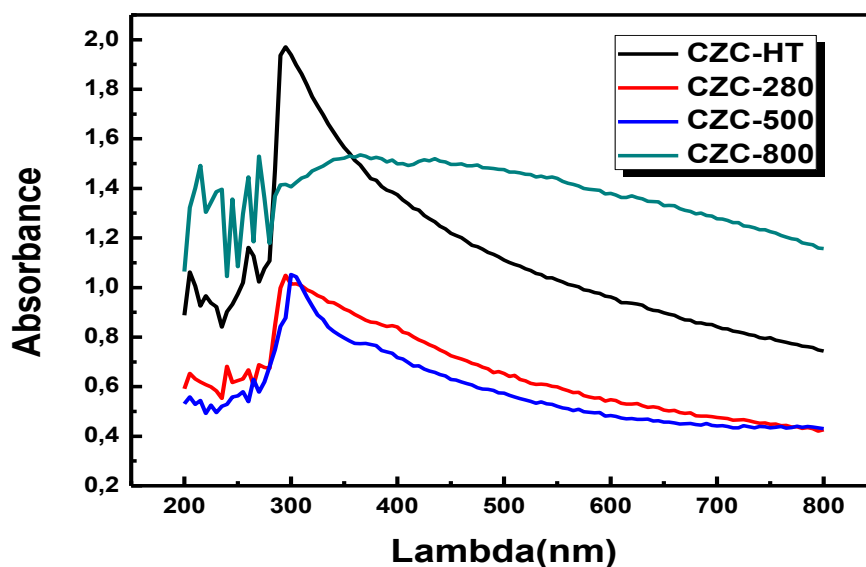


Figure III.2 : Spectres d'absorption UV- Visible de CZC-HT et ses phases calcinés

En comparant l'absorbance de CZC-HT avec ses phases calcinées, on peut dire que les deux spectres d'absorbance de CZC-HT et CZC-280 sont presque identiques, contrairement au CZC-500 et CZC-800, le spectre de CZC-500 présente un rétrécissement. Tandis que CZC-800 indique un élargissement de la bande d'absorbance indiquant l'absorbance de la lumière dans le visible. Cela peut être expliqué par la variation de la structure de l'HDL après la calcination.

De manière générale la décomposition thermique des HDL se déroule en plusieurs étapes :

- ☑ Dans un premier temps, on a une déshydratation des molécules d'eau faiblement liées et la préservation de la structure lamellaire.
- ☑ Entre 200 et 600°C, l'anion se décompose amenant à la formation d'un oxyde mixte amorphe.
- ☑ À des températures supérieures, des phases bien définies telles que des oxydes MO ou la phase très stable dite spinelle $M^{II}M^{III}_2O_4$ apparaissent [84].

Afin de calculer l'énergie de la bande interdite de nos matériaux, la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ est tracé, dans lequel la partie linéaire de la courbe est extrapolée pour couper l'axe de l'énergie photonique (axe X).

La **Figure III.3** représente également les courbes $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$, à partir desquelles les bandes interdites de CZC-HT, CZC-280, CZC-500 et CZC-800 déterminées par la méthode d'extrapolation sont égales à : **3,17 eV, 3,06 eV, 3,38 eV et 1,94 eV.**

- Vu les valeurs obtenues qui sont inférieure a 3.5 nous constatons que les matériaux présentent le caractère d'un semi-conducteur. En plus les CZC-HT, CZC-280 et CZC-800 sont presque identiques ,la valeur se rapproche.
- L'augmentation de la température de calcination jusqu'à 800°C est suivie d'une diminution de l'énergie de gap optique direct en raison peut être du changement dans la structure de la bande électronique des particules pendant la calcination.

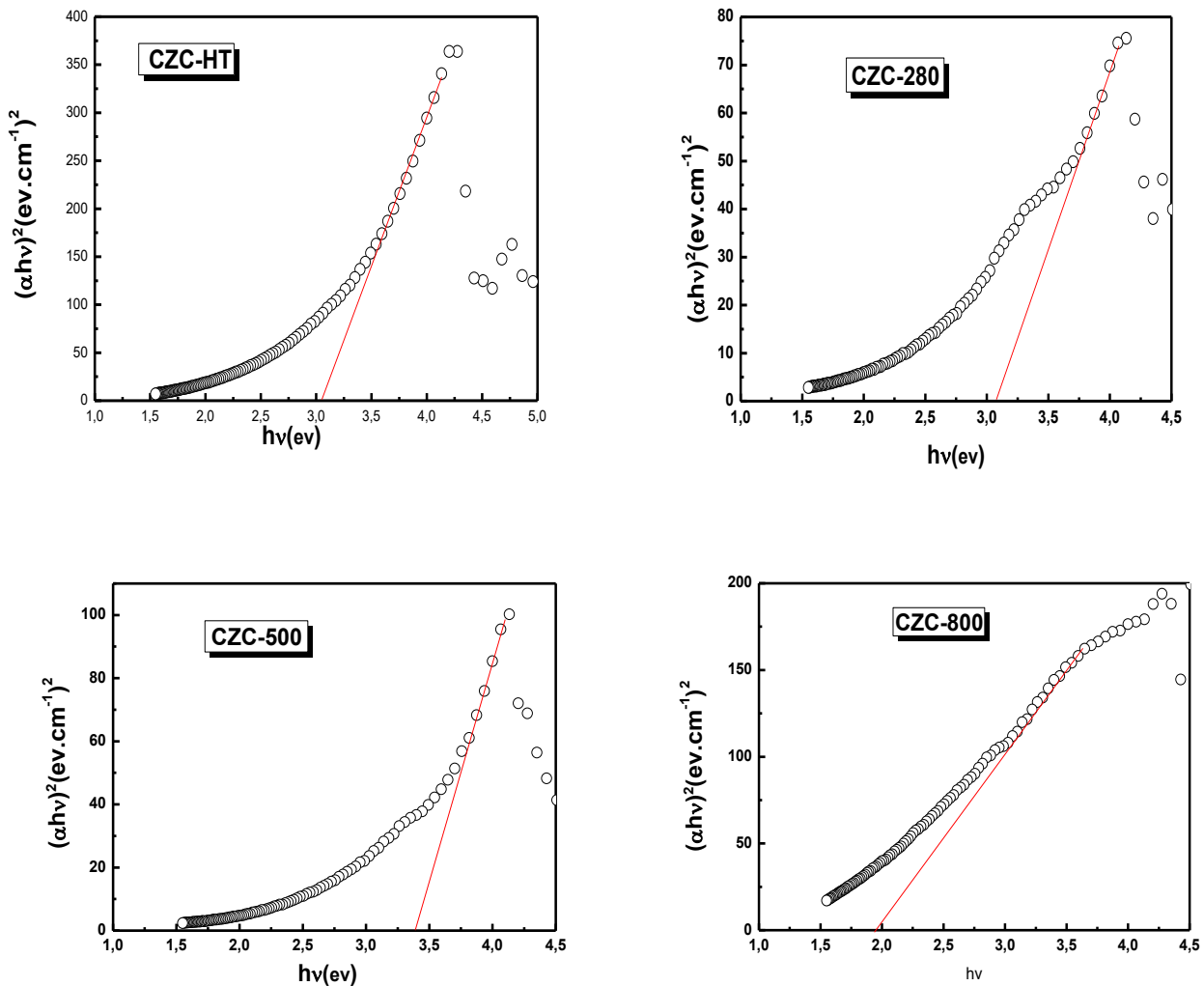


Figure III.3 : Variation de $(\alpha hv)^2$ avec l'énergie photonique (hv) pour l'HDL synthétisé et ses phases calcinées.

Pour vérifier le mode de transition de bande optique, qu'il soit direct ou indirect pour nos matériaux, on peut utiliser l'équation (III.2), qui peut être réarrangée pour devenir comme suit [85] :

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln B + n \ln(h\nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

Ainsi, le tracé de $\ln(\alpha h\nu)$ sur l'axe des y contre $\ln(h\nu - E_g)$ sur l'axe des x, la valeur de facteur de puissance (n) a été déterminée à partir de la pente de la ligne la plus droite près du bord de la bande, qui identifie le type de mode de transition optique [85,86]. Lorsque cette méthode a été utilisée, la valeur n 'était approximativement égale à $1/2$, indiquant la transition optique directement autorisée.

La Figure III.4 indique les résultats de l'analyse ci-dessus.

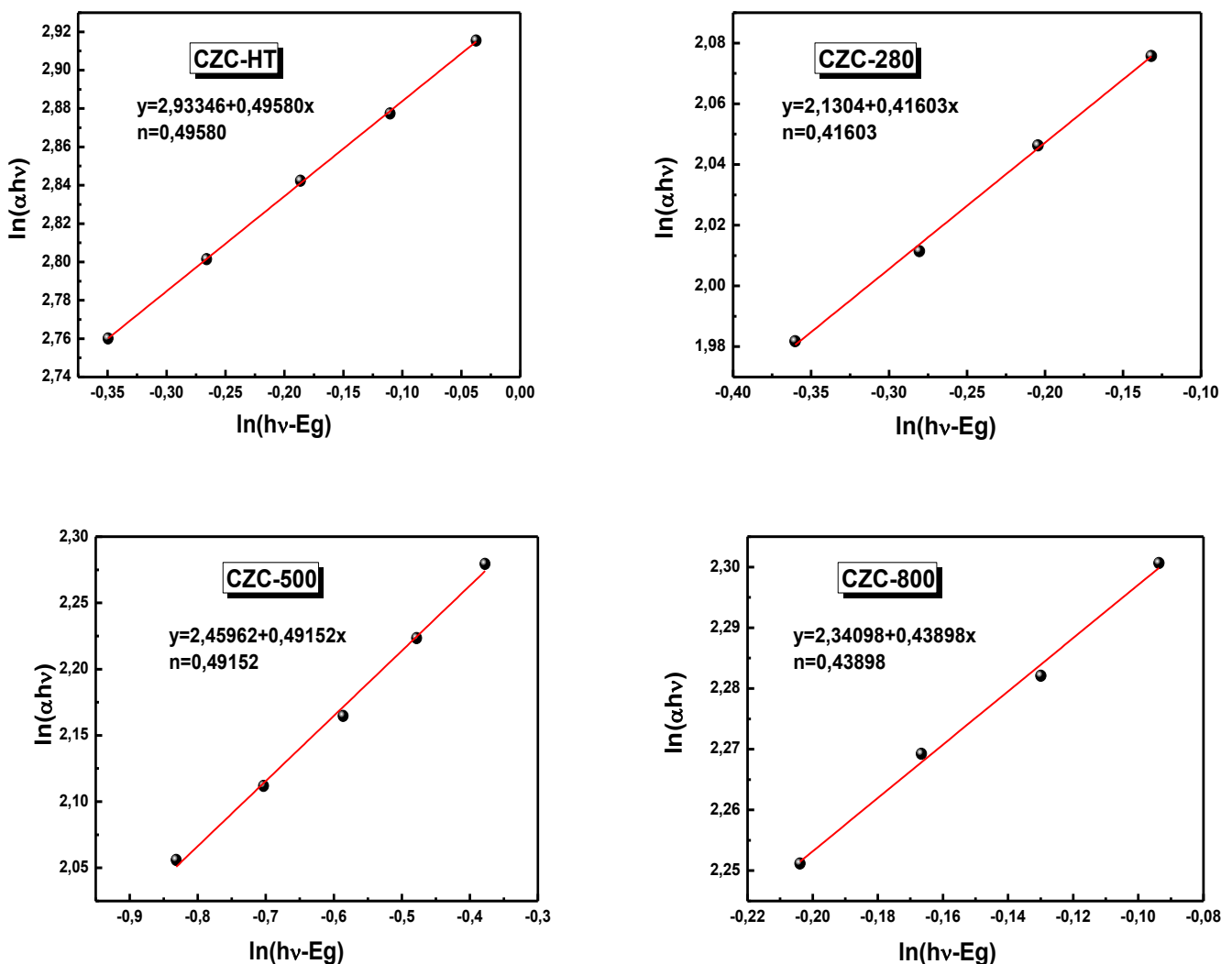


Figure III.4 : Représentation $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$

de : CZC-HT, CZC-280, CZC-500 et CZC-800.

III.1.3. Détermination du pH de la charge nulle (pH_{PCN})

La courbe obtenue du ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$ de notre argile est représentée sur la figure suivante.

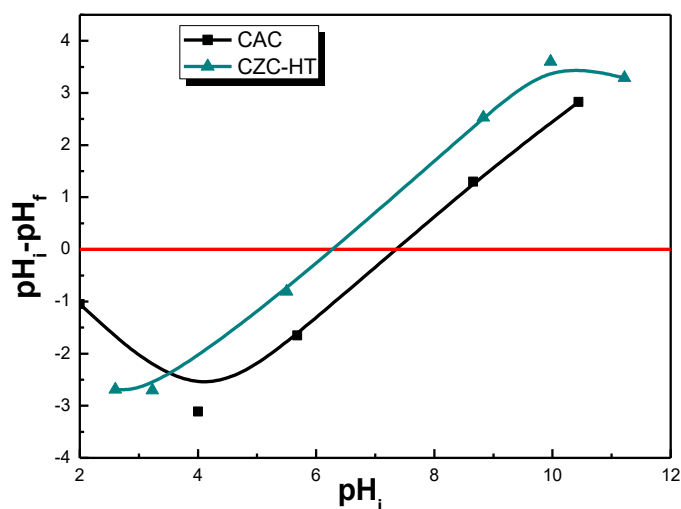


Figure III.5 : Point de charge nulle de l'HDL synthétisé CZC-HT et du CAC.

A partir de la courbe précédente, nous pouvons estimer que le pH_{PCN} de l'HDL synthétisé est égal à **6,28** et du CAC égale à **7,33**. On peut dire que pour les valeurs du pH inférieur à 6,28 et 7,33 la surface des adsorbants est chargée positivement, ce qui les rend attracteur d'adsorbats chargés négativement, et au pH supérieur elle est chargée négativement [87-89].

III.2. Procédé d'adsorption

Dans cette expérience nous avons étudié, l'influence de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant de l'HDL testé, en particulier, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en colorant. Et on fait une étude comparative avec le CAC.

III.2.1. Etude de la cinétique d'adsorption du MO

III.2.1.1. Choix du meilleur adsorbant

La température de calcination influe sur les propriétés des matériaux. Dans le but d'étudier l'effet de la T de calcination de l'HDL synthétisé sur sa capacité d'adsorption, trois différentes températures basse, moyenne et élevée **280°C**, **500°C** et **800°C** ont été étudiées. Les taux d'élimination du MO à différent temps de contact par l'HDL non calciné CZC-HT et calciné à différentes T : CZC-280, CZC-500 et CZC-800 sont illustrés sur la **Figure III.6**.

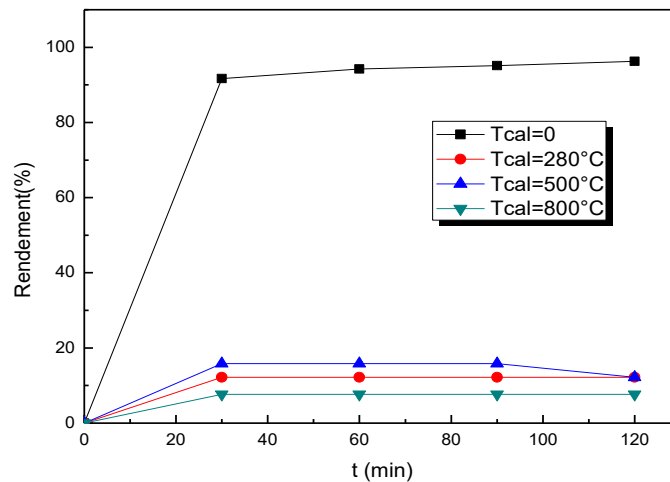


Figure III.6 : Effet de la température de calcination sur l'adsorption du MO.

D'après la **Figure III.6**, nous remarquons que le matériau non calciné présente le meilleur rendement, qui augmente avec le temps du contact, contrairement aux matériaux calcinés CZC-800, CZC-280 et CZC-500 présentant un taux d'élimination ne dépasse pas 16%. Cela peut être expliqué par la structure et la surface spécifique.

Par conséquent, l'HDL non calciné a été choisi comme le meilleur adsorbant parmi les matériaux préparés pour la suite de notre étude. Le charbon actif commercial (CAC) a été choisi comme référence pour comparer leurs propriétés d'adsorption.

III.2.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Les résultats obtenus pour les deux adsorbants utilisés (CZC-HT et CAC) sont représentés sur la figure suivante.

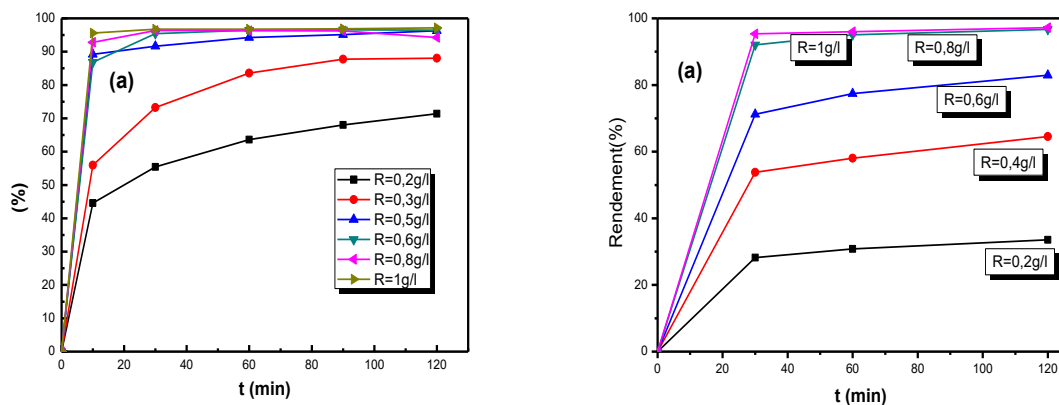


Figure III.7. Effet de la masse de CZC-HT(a) et CAC(b) sur l'adsorption de MO.

Nous observons sur la **Figure III.7** que l'augmentation de la dose de l'adsorbant entraîne une amélioration considérable du taux d'élimination du MO. Cela peut être attribué à l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption [90]. Au-delà de la masse optimale du matériau, la quantité fixée reste constante ; cette constatation est expliquée par l'état d'accumulation de ses particules donc, des quantités croissantes de solide engendrant une diminution de sa surface totale disponible à l'adsorption de l'adsorbat.

Nous remarquons que les rapports de 0,5 et de 0,8 g/l de CZC-HT et de CAC soient capable de fixer un maximum de MO de l'ordre de 96 ~ 97 % après 120min, et pour le but de comparer l'efficacité de l'HDL synthétisé avec celle du charbon actif commercial qui est l'adsorbant le plus largement répandu, en raison de sa capacité d'adsorption élevée des espèces organiques, la dose de l'adsorbant a été maintenue à 0,5g/l dans toutes les expériences ultérieures.

III.2.1.3 Effet de pH

Le pH de la solution du colorant est un paramètre très important, car il peut modifier la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat, la structure de sa molécule, et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [91].

La variation du rendement en fonction du pH initial de la solution est présentée dans la **Figure III.8**. Les résultats obtenus montrent que l'élimination du MO est élevée au milieu neutre et acide, et faible au milieu basique. Ce comportement peut être expliqué sur la base de la charge de surface des adsorbants et le colorant. Dans des conditions acides (inférieure à pH_{PCN}), l'élimination élevée de MO était due à de fortes interactions électrostatiques avec le colorant anionique et la surface chargée positivement de l'adsorbant CZC-HT et CAC.

Les deux adsorbants présentent un comportement similaire dans la plage de pH basique, à un pH supérieur à pH_{PCN} , le degré de protonation de la surface diminue progressivement et donc, le nombre de sites chargés positivement diminuait et le nombre de sites chargés négativement augmentait à la surface des deux adsorbants. Cela a affaibli l'interaction entre la surface du matériau et les colorants anioniques. Les répulsions électrostatiques entre la surface d'adsorbant chargée négativement et le colorant anionique, la présence dans la solution des groupements hydroxyles et des carbonates issus de la dissolution du CO_2 libre, ces derniers entrent en compétition avec les ions des colorants pour les sites actifs, étaient responsables de l'abaissement de l'élimination des deux polluants.

En se basant sur cette résultat, la suite de cette étude de travailler sans modifications du pH de la solution ($pH_i \approx 6,3$) avec les deux adsorbants CZC-HT et le CAC.

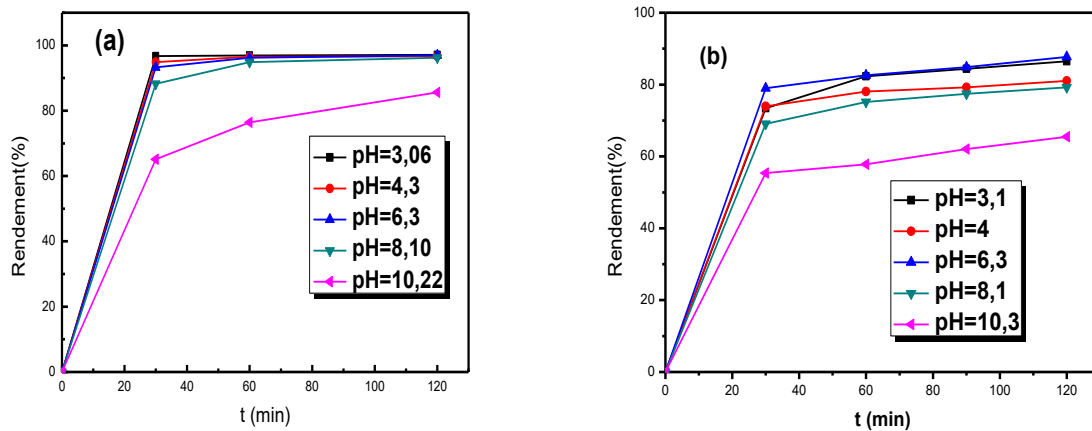


Figure III.8: Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de MO par CZC-HT(a) et CAC(b).

III.2.1.4 Effet de la concentration initiale et du temps de contact

La **Figure III.9** montre que l'adsorption est assez rapide dans les premières minutes, puis elle ralentit progressivement avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint au bout de 30min et 120min pour $C_0=50\text{mg/l}$ et 100mg/l respectivement, et donc ce processus d'adsorption du MO est devenu assez lent avec l'augmentation de la concentration.

Nous pouvons constater que la capacité d'adsorption du méthyle orange augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale [89]. Cela s'explique par le fait de la force d'entraînement, dû au gradient de concentration.

L'augmentation de la concentration initiale augmente le nombre de collisions entre les molécules du MO et l'adsorbant, par conséquent l'augmentation du processus d'adsorption qui devenu assez lent [92].

Les résultats indiquant que la modification du taux d'adsorption peut être décrites comme suit ; au début, les sites d'adsorption vacants étaient disponibles, alors qu'après un certain temps, ils étaient difficiles à occuper en raison d'une des forces de répulsion entre les molécules de soluté sur l'adsorbant [93].

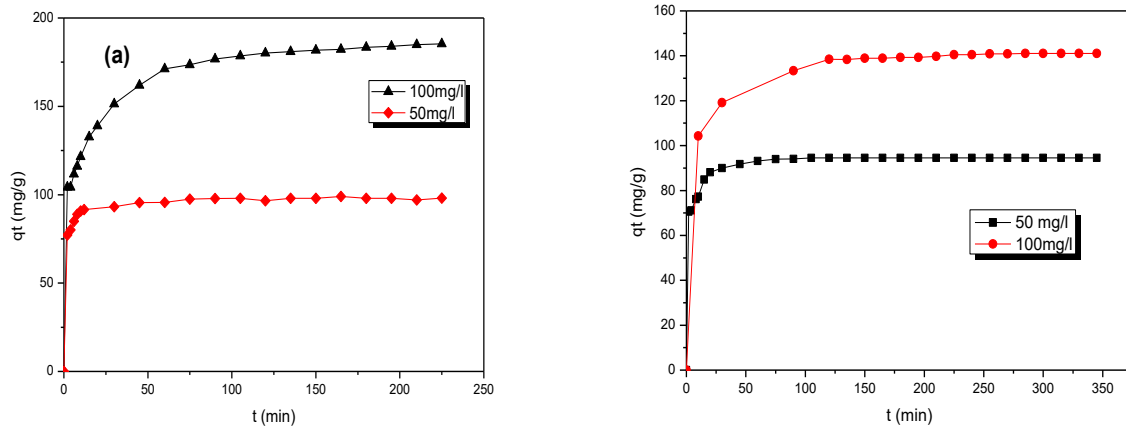


Figure III.9 : Influence de la concentration initiale et du temps sur l'adsorption du MO pour le (a) CZC-HT et le (b) CAC.

I.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'interaction, les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été appliqués sur les résultats expérimentaux pour simuler la cinétique d'adsorption de MO sur CZC-HT et le CA.

➤ Modèle du pseudo premier ordre

En appliquant l'équation de pseudo-premier ordre pour décrire la réaction, le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t , donne une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$.

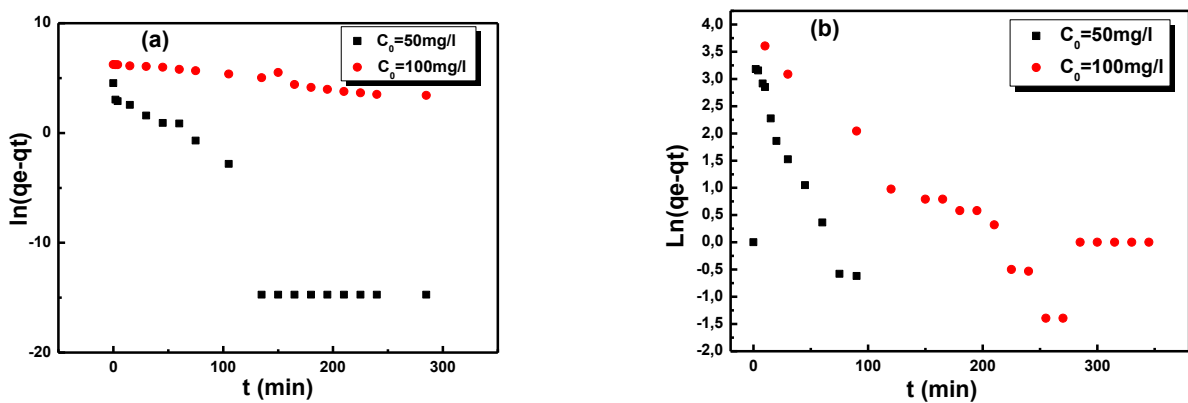


Figure III.10 : Représentation linéaire du modèle cinétique Pseudo premier ordre (a) CZC-HT, (b) CAC.

➤ **Modèle du pseudo second ordre**

En appliquant l'équation du pseudo seconde ordre, le tracé de t/q_t en fonction du temps t (min) donnera une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2q_e^2$.

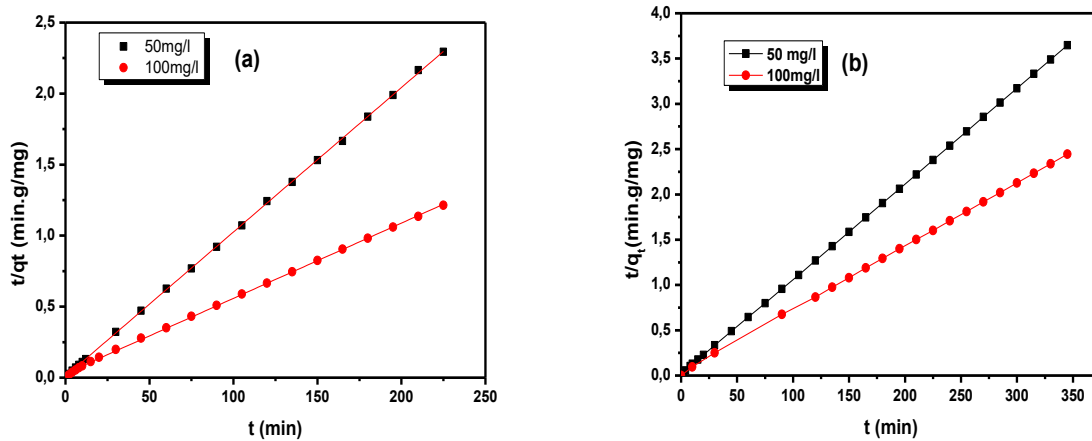


Figure III.11 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre

(a) CZC-HT, (b) CAC.

Les courbes du cinétique pseudo premier ordre **figure III.10** de l'adsorption du MO sur HDL et le CAC indiquant que ce modèle ne décrit pas la cinétique d'adsorption. Cela est confirmé par les coefficients de corrélation R^2 , et aussi par les quantités de colorant adsorbées **Tableau III.2** qui sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales [94]. Pour le modèle du pseudo second-ordre **Figure III.11**, il apparait que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. Par ailleurs les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo premier ordre. De plus les quantités retenues à l'équilibre sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Cela indique que le processus gouvernant l'adsorption du MO sur la surface des HDLs et le CA serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [95].

Table III.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption du MO sur CZC-HT et CAC

Adsorbant	Modèle		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
CZC-HT	50	98,05	0,0408	20,43	0,5790	0,01	98,32	0,9998
	100	185,40	0,0374	158,94	0,5173	$9,63\cdot 10^{-4}$	188,67	0,9996
CAC	50	94,58	0,0840	28,42	0,8540	$8,37\cdot 10^{-3}$	95,05	0,9999
	100	140,50	0,0110	589,98	0,9389	$1,54\cdot 10^{-3}$	142,85	0,9998

D'après tous les résultats de ce travail les conditions optimales pour faire la cinétique sont $R=0,5\text{g/l}$, $\text{pH}=6.5$, et le $\text{CZC-HT}\cdot[\text{C}]=50\text{ mg/l}$.

III.2.3 Etude de l'équilibre d'adsorption

III.2.3.1 Isothermes d'adsorption de colorant

La réalisation de l'isotherme d'adsorption été dans les conditions optimales. Elle est obtenue à partir des courbes : $q_e = f(C_e)$. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur le mécanisme mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, adsorption de type physique ou chimique, et les interactions entre molécules adsorbées ou non.

Les isothermes d'adsorption du MO sur CZC-HT et CAC obtenus sont représentées sur la figure suivante.

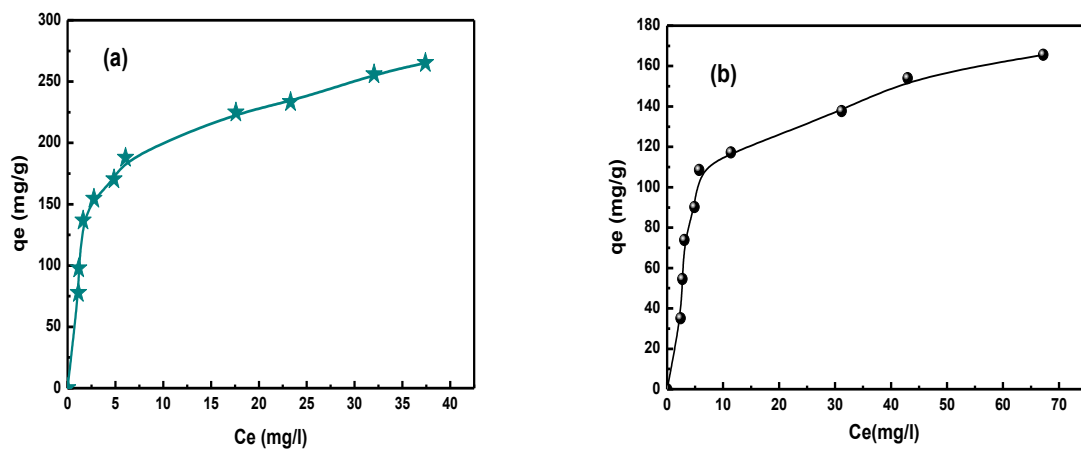


Figure III.12: Isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT(a) et CAC(b).

Les courbes représentées sur la **Figure III.12** indiquent qu'au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente pour tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée à cause de la diminution du nombre de sites vacants.

Selon la classification de **Giles et al.** L'isotherme **Figure III.12** est de type L sous le groupe 2, Ce type d'isotherme signifie que l'adsorption se fait en monocouche, et qu'il n'y pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites d'adsorption. De plus, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

✓ Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration résiduelle à l'équilibre. Afin de mieux comprendre cette relation, deux modèles ont été choisis : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Après application des modèles d'adsorption, les calculs des constantes relatives à chaque modèle sont faits et les tracés de ces données sont représentés sur **les Figures III.13 et III.14**. Les paramètres d'adsorption calculés suivant ces modèles cités ci-dessus sont regroupés dans le **Tableau III.3**.

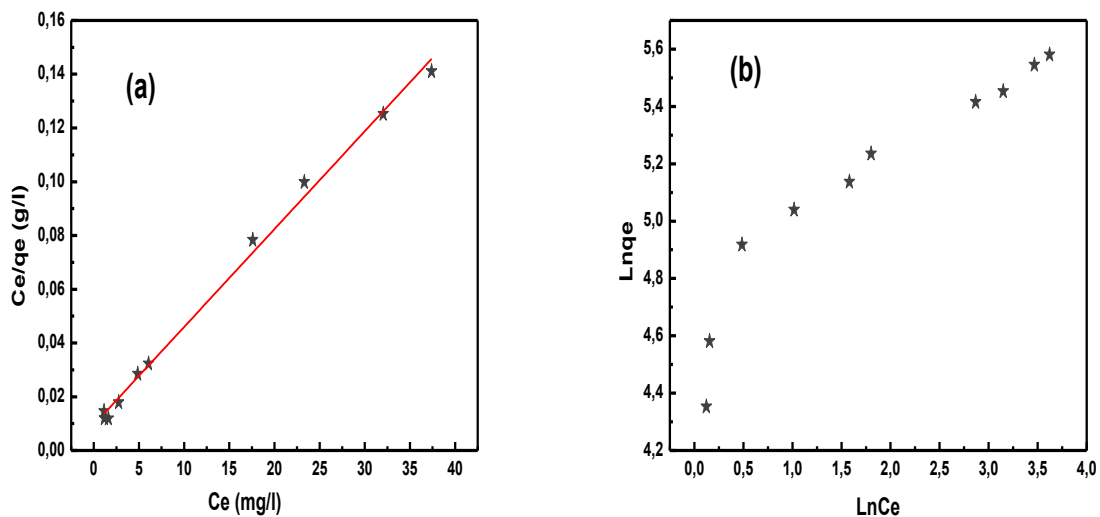


Figure III.13 : Modèles de (a) Langmuir (b) Freundlich d'isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.

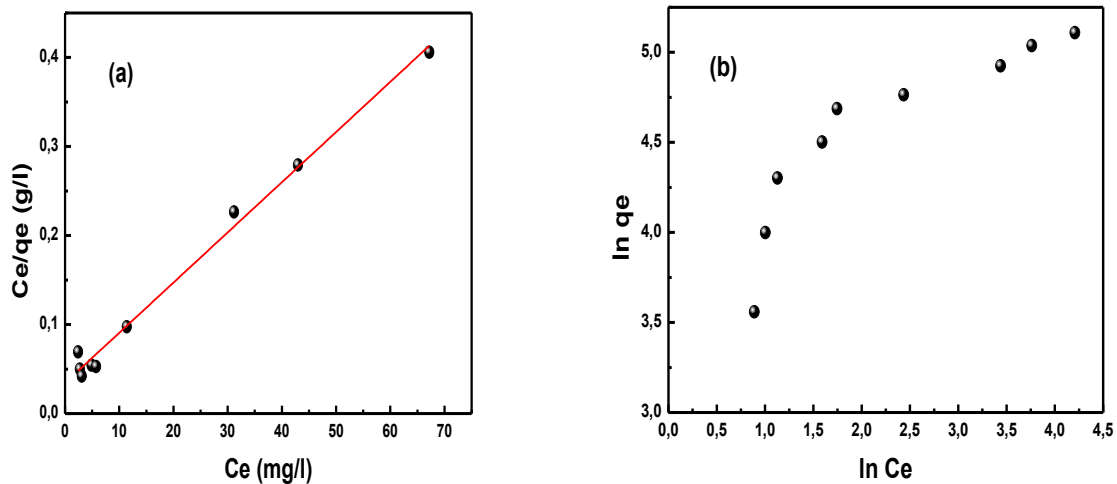


Figure III.14 : Modèles de (a) Langmuir (b) Freundlich d'isotherme d'adsorption du MO sur CAC.

Tableau III.3: Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du MO.

Adsorbant	$q_{m,exp}$ (mg/g)	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			
		K_F	$1/n$	R^2	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2
CZC-HT	265,19	100,31	0,28	0,8771	274,72	0,3803	0,0420-0,0160	0,9952
CAC	165.60	42,29	0,35	0,7442	177,30	0.1641	0,2335-0,0390	0,9906

D'après les résultats rassemblés dans le **Tableau III.3**, nous constatons que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Méthyle Orange par les deux adsorbants utilisés, ceci est confirmé par la valeur de coefficient de corrélation R^2 qui est proche de un, et par la valeur calculée de la quantité maximale adsorbée q_m qui est proche à la valeur déterminée expérimentalement. De plus, le paramètre de Langmuir R_L indique que l'adsorption est favorable.

La **Figure III.15** représentant les deux formes non linéaire des deux modèles d'isotherme, montre que le modèle de Langmuir est plus significatif que celui de Freundlich.

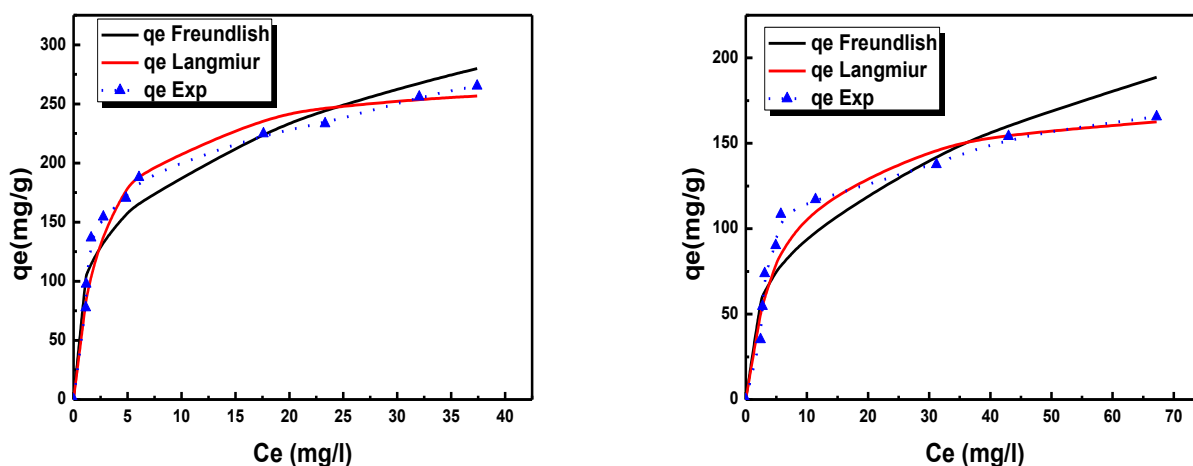


Figure III.15 : Tracé de la forme non linéaire des modèles de Langmuir et Freundlich.

III.3 Etude de l'élimination du MO par le Procédé catalytique « Procédé Fenton »

Le pH de l'évacuation des eaux textiles est un paramètre très important dans le procédé Fenton. Il affecte directement le mécanisme d'oxydation du colorant, car un changement de pH de la solution, entraîne une variation de la concentration de Fe^{2+} , et donc le taux de production des radicaux HO^\bullet responsable de l'oxydation des colorants sera limité [96-99].

L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'influence de ce paramètre sur la dégradation du méthyle Orange en solution aqueuse par le procédé Fenton, afin de déterminer la valeur du pH optimale pour une meilleure performance de la dégradation. Puis d'étudier la cinétique de cette dernière.

III.3.1. Etude de l'influence du pH sur la dégradation de MO

La Figure III.16 représente les spectres d'absorbance de la solution du colorant « MO » au cours de la réaction d'oxydation de ce dernier à pH libre. Nous remarquons que le maximum d'absorbance à 464 nm caractérisé le méthyle Orange a été décalé à la présence de $FeSO_4$ et H_2O_2 , Ceci peut être expliqué par la formation des sous-produits générés à partir de la dégradation de la molécule de ce colorant. Même résultat obtenu à pH acide et basique Figure III.17, par conséquent, pour l'étude de la dégradation du MO, la diminution du pic principale situé à 464 nm a été surveillée.

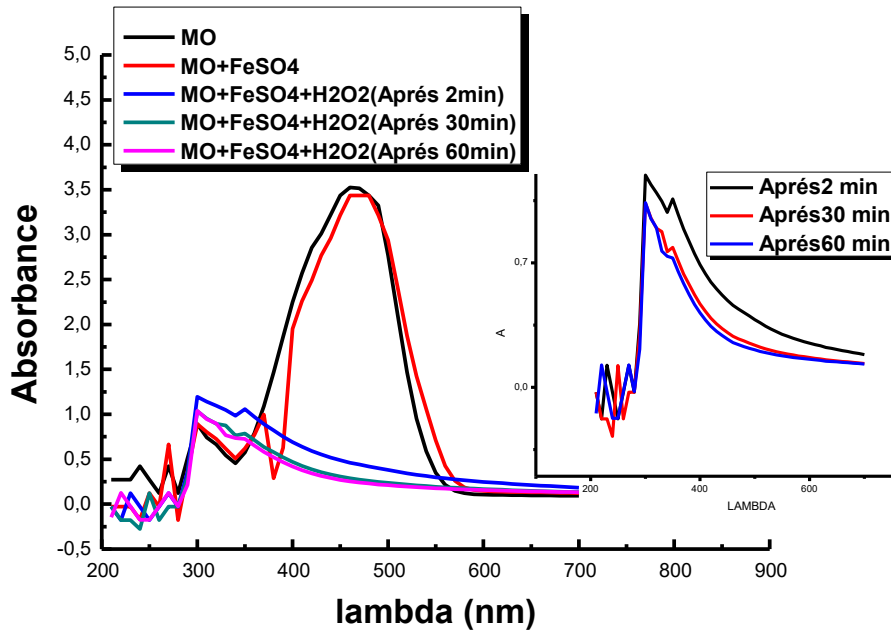


Figure III.16 : Spectres d'absorbance de MO lors de sa dégradation $[MO]=50\text{mg/L}$,
 $\text{pH}=6.3$ $[H_2O_2]=3\text{Mm}$ $[Fe^{2+}]=0.3\text{ mM}$, $T=25^\circ\text{C}$.

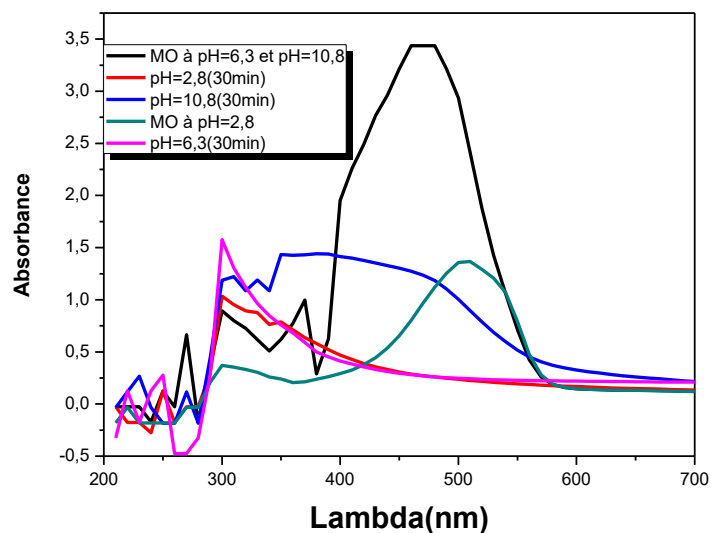
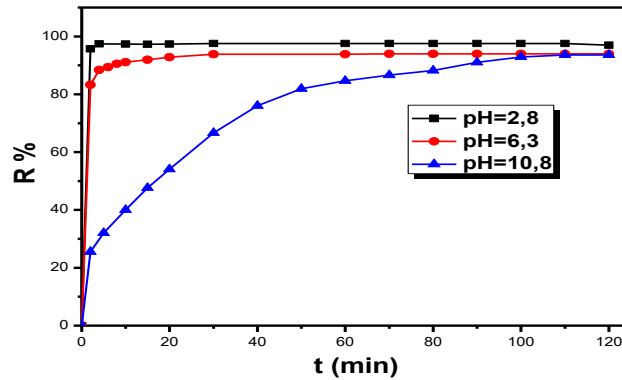


Figure III.17 : Spectres d'absorbance de MO lors du processus Fenton en fonction de pH
 $[MO]=50\text{mg/L}$, $[H_2O_2]=3\text{mM}$, $[Fe^{2+}]=0.3\text{ mM}$, $T=25^\circ\text{C}$.

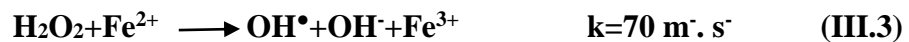
Les résultats qui sont représentés par le rendement de la décoloration en fonction du temps sur la **Figure III.18** montrent que l'oxydation du colorant MO est influencé par le pH de la solution

et lorsque les deux réactifs (FeSO_4 et H_2O_2) ont été mélangés ensemble dans la solution du colorant, une dégradation rapide et significative du colorant a été observée pour un pH égal à 2,8 et 6,3. Le pH optimal est d'environ 3 donnant un rendement égal à 97,37% après 10 min. Ces résultats sont en accord avec plusieurs études déjà réalisées [99,100].



**Figure III.18 : Effet du pH sur la réaction Fenton : $[\text{MO}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}$
 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$.**

Le réactif de Fenton génère des ions ferreux pour réagir avec le peroxyde d'hydrogène, produisant des radicaux hydroxyles, qui sont des réactifs oxydants puissants, pour réagir avec la solution du colorant et la dégrader.



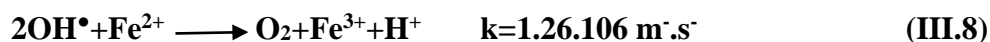
Le radical hydroxyle propage la réaction en réagissant avec le colorant organique (RH) pour produire d'autres radicaux, qui peuvent ensuite réagir en de nombreuses étapes différentes.



De plus, de nombreuses autres réactions sont également possibles, notamment la réaction radicalaire ou la réaction du radical HO^\bullet avec H_2O_2 [92]:

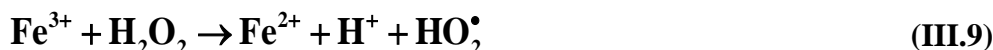


Les radicaux peroxydes 2OH^\bullet produits dans le cas ci-dessus peuvent oxyder davantage d'autres espèces présentes dans la solution [101].



La réduction rapide en H_2O_2 souvent observée avec les réactifs de Fenton est probablement due à des réactions combinées (III.3)-(III.8). Cependant, comme la réaction (2) a la constante de vitesse la plus élevée, elle est responsable de la dégradation du colorant.

De plus, il est possible que le Fe^{2+} soit auto-régénéré dans ce système et agisse comme un catalyseur [102]



Au-dessus de $\text{pH}=3$, la génération de HO^\bullet diminue en raison de la formation d'ions fer qui ont tendance à précipiter sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par la réaction 8 favorisée par un pH plus élevé [96].



Suite à cette précipitation, qui inhibent la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 , la production de radicaux HO^\bullet diminue [103].



De plus, la faible efficacité à un pH inférieur pourrait être attribuée à la stabilisation de H_2O_2 qui peut former l'ion oxonium en solvatant un proton. Un ion oxonium rend le peroxyde d'hydrogène électrophile pour améliorer sa stabilité et vraisemblablement pour réduire considérablement la réactivité avec l'ion ferreux comme suit [104]:



Par conséquent, la valeur initiale du pH doit être comprise entre 2,5 et 3 pour générer le maximum de radicaux pour oxyder la matière organique.

III.3.2. Etude de la cinétique de la dégradation de MO

Dans cette étude le modèle Zéro, premier et deuxième ordre de la cinétique sont utilisés pour étudier la cinétique de la dégradation de MO par le procédé Fenton en phase homogène à pH de la solution, les expressions individuelles de ces modèles et ses équations différentielles sont présentée comme ci-dessous :

$$\blacksquare \text{ Ordre Zéro : } \left(\frac{dC}{dt} \right) = -k_0 \rightarrow C_t = C_0 - k_0 t \quad (\text{III.13})$$

$$\blacksquare \text{ Premier-ordre : } \left(\frac{dC}{dt} \right) = -k_1 C \rightarrow \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_1 t \quad (\text{III.14})$$

$$\blacksquare \text{ Second-ordre : } \left(\frac{dC}{dt} \right) = -k_2 C^2 \rightarrow \frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (\text{III.15})$$

Où : C la concentration de MO, C_t est la concentration de MO au temps de la réaction t, et k_0 , k_1 et k_2 représentent les constantes de vitesse apparentes des cinétiques de la réaction d'ordre zéro, de premier ordre et de second ordre, respectivement.

L'application de ces trois modèles a été effectuée, et les résultats sont présentés sur la figure III.4.

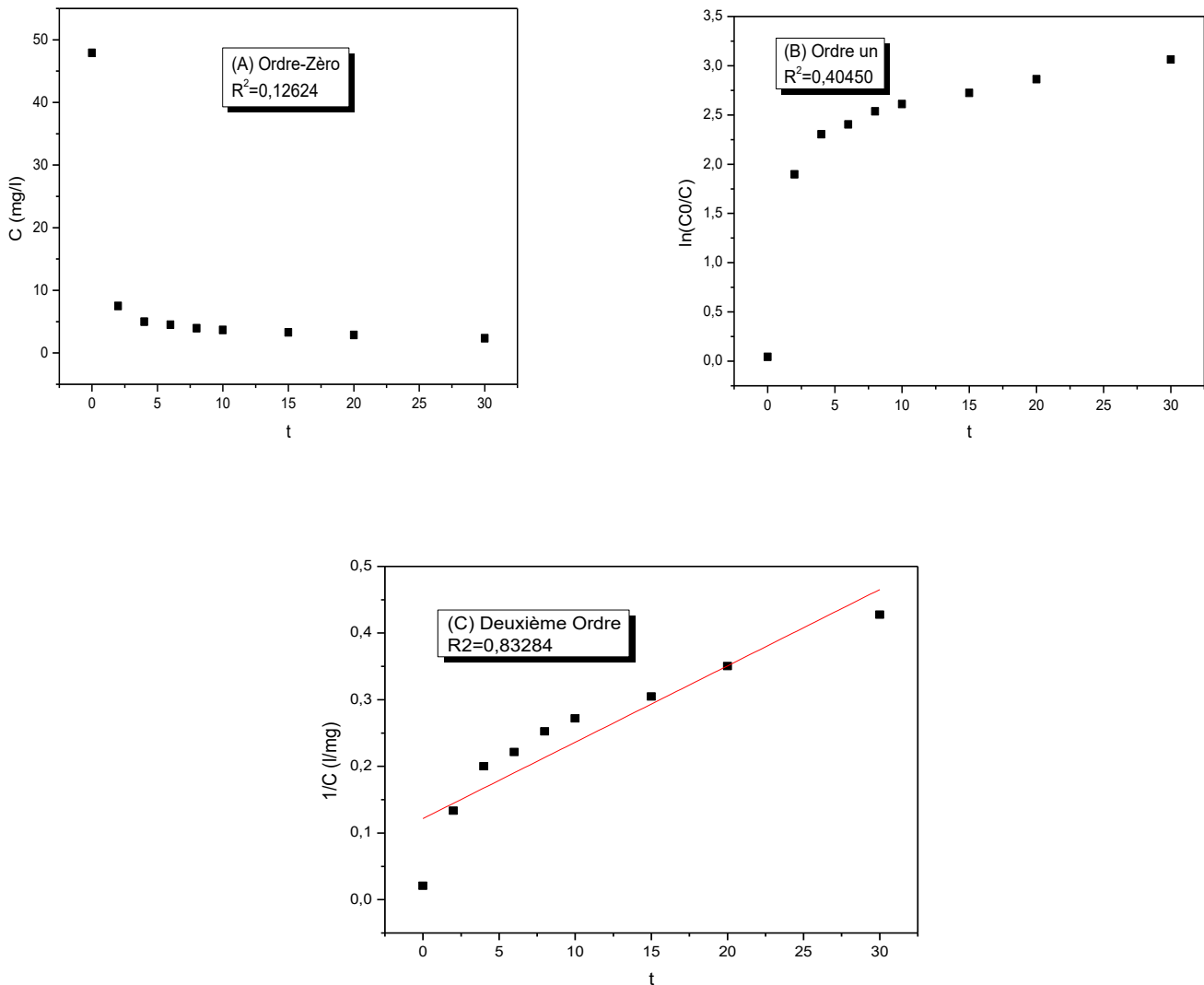


Figure III.19 : Représentation des modèles cinétiques : ordre Zéro (A) ; premier ordre (B) et second-ordre (C) de la dégradation de MO par la réaction Fenton en phase homogène

Par comparaison des coefficients de régression (R^2) obtenus à partir de la **Figure III.19** (A)–(C), on peut voir que R^2 obtenu par le modèle de second ordre était de 0,83284, ce qui était évidemment bien meilleur que celui de l'ordre zéro ($R^2 = 0,12624$) et du premier-ordre ($R^2 = 0,40450$). Les résultats ont indiqué que la cinétique de la dégradation de MO suivait bien la cinétique de second ordre. La constante de vitesse apparente, k_2 , de la dégradation du MO s'est avérée être de $0,01145 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour but d'étudier d'une part l'élimination du méthyle orange par le procédé d'adsorption sur deux adsorbants : HDL préparé et le CAC, et d'autre part sa dégradation par le procédé d'oxydation avancée (procédé Fenton).

Les résultats obtenus montrent :

1/ Procédé d'élimination du méthyle orange par adsorption.

- ✓ L'hydroxyde double lamellaire non calciné (CZC-HT) a été choisi comme le meilleur adsorbant parmi les matériaux préparés.
- ✓ Les (CZC-HT) et les hydroxyde double lamellaire calciné (HDLc) présentent le caractère d'un semi-conducteur.
- ✓ Le rendement maximale du méthyl orange a été de 97% dans les conditions optimales de procédé d'adsorption : $R=0.5 \text{ g/l}$, $\text{pH}=6.3$, $\text{CZC-HT.C}_0=50\text{mg/l}$
- ✓ La modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle de pseudo second ordre.
- ✓ Les isothermes d'adsorption de colorant par HDL et le CAC sont mieux décrits par le modèle de Langmuir. Avec $q_m(\text{HDL})=274,72\text{mg/g}$ et $q_m(\text{CAC})=177.30\text{mg/g}$ Ce qui montre que notre adsorbant préparé possède une efficacité comparable avec le CAC.

2/ procédé de dégradation du Méthyl Orange par la catalyse homogène.

- ✓ Un taux de dégradation maximal de 97.37% a été obtenu dans les conditions optimales suivantes : pH acide ($\text{pH}=2.8$).
- ✓ La concentration optimale de catalyseur et du peroxyde d'hydrogène est 0.3mM et 3mM respectivement pour lesquelles on aura un taux de dégradation élevé.
- ✓ La modélisation de la cinétique de la dégradation de MO suit la cinétique de second ordre. La constante de vitesse apparente, k_2 est de $0,01145 \text{ m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Perspectives

Pour la suite de notre travail nous proposons :

- La caractérisation des HDL préparés par différents techniques (BET, IR, MEB, EDX).
- Une étude de l'adsorption du Méthyl Orange sur colonne.
- Une étude de la dégradation du Méthyl Orange par la catalyse hétérogène vue que les HDL préparés présentent le caractère d'un semi-conducteur.

Reference bibliographique

Reference bibliographique

- [1] Boufenar , K. Litim, A. *Elaboration d'un charbon actif pour l'élimination de la Rhodamine B en phase aqueuse par adsorption. Mémoire de master, Université de Jijel, 2020.*
- [2] Aichour, A. *Synthèse et propriétés de bio adsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux .Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1,2019.*
- [3] Manssour H.B et al. La colorante textile source de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science*, 2011, 21, 209-238.
- [4] Bousnoubra, I .*Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Thèse de doctorat, Université de Constantine 1,2017.*
- [5] Laoubi,Ch. *La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet).Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2017.*
- [6] Chaouche, K. *Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2011.*
- [7] Merzoug, N. *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique. Mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massadia Souk-Ahras, 2014.*
- [8] Chetioui,S. *Structures et propriétés physico - chimiques de substances colorantes de synthèse.Mémoire de magister ,Université de Mentouri Constantine, 2010.*
- [9] Mohdeb, I. *Etude de la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton. Mémoire de master, Université de Jijel, 2020.*
- [10] Mhemeed, A. A General Overview on the Adsorption. *Indian Journal of Natural Sciences*, 2018, 9, 0976 – 0997.
- [11] Mebarki, B. *Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire .Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2017.*
- [12] Boukhemkhem, A. *Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène . Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2018.*

- [13] Norddine, *Étude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique*. Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, 2018.
- [14] Medjahdi, M. *Préparation d'un monolithe carboné pour l'élimination d'une matière organique polluante*. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2016.
- [15] Bouider, B. Aliouane, T. *Utilisation des boues de charbons actifs imprégnées par Ni^{2+} et Cr^{3+} pour l'adsorption du phénol en batch et en dynamique*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.
- [16] Ayral, C. *Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [17] Amourache-Benazzouz, M. *Étude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études*. Thèse de doctorat, Université de Guelma, 2019.
- [18] Mekhalef Benhafsa, F. *Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants*. Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, 2019.
- [19] Aarfane, A et al. Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, 5, 1927-1939.
- [20] Arris, S. *Étude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des sous-produits de Céréales*. Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [21] Hadj Salah, N. *Étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe*. Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [22] Benhamed, I. *Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [23] Djezzar, H. *Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire (ZnAl-HDL) et application à l'élimination des colorants anioniques*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.

- [24] Meroufel, B. *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [25] Sylvain, M. *Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2015.
- [26] Boukhalfa, N. *Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites*. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif 1, 2019.
- [27] Zemouri, K. *Etude de l'adsorption de colorants organiques (bleu de méthylène et méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco*. Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2019.
- [28] Kannan, S et al. High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites. *Journal of Solid State*, 2004, 77, 319-331.
- [29] Hammami, S. *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, 2008.
- [30] Bouafia, S. *Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydations avancées basés sur le procédé Fenton*. Thèse de doctorat, Université Saad Dahlab Blida, 2010.
- [31] Khelfallah, A. *Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en système homogène et hétérogène*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.
- [32] Hellali, S. *Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)*. Thèse de doctorat, Université de Lyon 1-Claude Bernard, 2012.
- [33] Trabelsi, S. *Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir"*. Thèse de doctorat, Université de Carthage, 2012.
- [34] Rakshit, A et al. Fenton and Photo-Fenton Processes. *Journal of Chemistry*, 2009, vol 93.
- [35] Youssef, N et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 29, 317-321.

- [36] Xavier, S et al. Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. *Journal of Desalination and Water Treatment*,2015,53, 109-118.
- [37] Babuponnusami, A et al. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014 ,557-572.
- [38] Bourass, S. *Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , ($A=K,Rb,Cs$), $NaXIrH_6$ ($X=Ca,Sr,Ba$) et $Be_xMg_{1-x}S_yTe_zSe_{1-y-z}$ par ab initio*. Thèse de doctorat ,Université Ferhat Abbas-Sétif 1,2015.
- [39] Charradi, KH. *Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires*. Thèse de doctorat, Université de Carthage,2010.
- [40] Drici,N. *Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés*.Thèse de doctorat ,Université d'Oran,2014.
- [41] L. Perrin et al. Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, Alexandrie,2010.
- [42] Reis, M.J et al.Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,2004,65, 487–492.
- [43] Santos, R et al. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight of the aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry* ,2017,5, 9998-10009.
- [44] Feng,Y et al. Synthesis and characterisation of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide .*Journal of Polymer Degradation and Stability*, 2006,91, 789-794.
- [45] Prasanna, S.V et al . Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions. *Journal of Materials Research Bulletin*, 2007,42, 1028-1039.
- [46] Bukhtiyarova, M et al. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*,2019,269, 494–506.
- [47] Kok, H et al. Application of layered double hydroxydes for removal of oxyanions :A review. *Journal of water research*,2008,42,1343-1368.

- [48] Collins, I et al. Ultrasonic and hydrothermal mediated synthesis routes for functionalized Mg-Al LDH: Comparison study on surface morphology, basic site strength, cyclic sorption efficiency and effectiveness. *Journal of Ultrasonics – Sonochemistry*,2018,40,341-352.
- [49] Qihong, Hu et al. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. *Journal of colloid and interface science*,2007,308 ,191-199.
- [50] Nejati,K et al. Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*,2015,53,168-175.
- [51] Bharali, D et al. Adsorptive Removal of Congo Red from aqueous Solution by Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5, 2056-2067.
- [52] Xinyuan , K et al. Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement. *Journal of cement and concrete research*,2017,100,1-13.
- [53] Youwen , Y et al. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Journal applied clay Science*, 2002,21,217-226.
- [54] Benselka, N. *Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃)par co-précipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles* .Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran,2015.
- [55] Feng , L et al. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl- layered double hydroxides in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,125, 89-95.
- [56] Mersellem, M. *Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaire (HDL) et application au transfert de biomolécules*. Mémoire de magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf,2014.
- [57] Christophe, V. *Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés*. Thèse de doctorat,Université Bordeaux I,2001.

- [58] Bessaha, H. *Synthèse, caractérisation et application d'argiles anioniques du type hydrotaalcites à la dépollution des eaux*. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2014.
- [59] Rida, K. *Méthode de préparation des catalyseurs*, Université de Jijel, 2021.
- [60] Illaïk, A. *Synthèse et caractérisation de nano composites polymères /hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2008.
- [61] Vial, S. *Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2005.
- [62] Bitetto, A.D. *Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires: du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.
- [63] Aoudjit, F. *Synthèse et caractérisation de matériaux mésoporeux types ZSM-5, Mordénite, Faujasite, HMS, HDL Applications aux phénomènes d'adsorption de tensioactifs en phase liquide*. Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, 2019.
- [64] Brahmi, N. *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc*. Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [65] Salamé, B. *Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode elasto-électrique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [66] Terkhi, S. *Modélisation de l'influence de la composition chimique (x) des matériaux arsenic sur les propriétés de transport électronique*. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2013.
- [67] Mezrag, F. *Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs*. Thèse de doctorat, Université Mouhamed Khider Biskra, 2012.
- [68] Baghdadi, W. *Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi-binaires $(InSb)_{1-x}(CdTe)_x$* . Mémoire de master, Université Mouhamed Boudiaf - M'Sila, 2019.
- [69] Ahmia, N. *Etude photo catalytique et photo électrochimique de quelques semi-conducteurs*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.

- [70] Calafat, A et al. The effect of cobalt concentration, methanol, and ethanol on the alcohol synthesis over a CuZnCr catalyst. *Journal of catalysis*, 1994, 147, 88-95.
- [71] Tian, L et al. Immobilized Cu-Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants. *Journal of chemical engineering*, 2012, 184, 261-267.
- [72] Gomri, F. *Etude de l'élimination de l'acide bleu sur des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg-Fe, Ni-Fe, Cu-Fe*. Mémoire de master, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2013.
- [73] Uihag, I et al. Synthesis and characterization of monodispersed copper oxide and their precursor powder. *Journal of Materials Research Bulletin*, 2014, 57, 121-126.
- [74] Bouanimba, N. *Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse*. Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2009.
- [75] Aziztyana, A.P et al. Optimisation of methyl orange photodegradation using TiO₂-zeolite photocatalyst and H₂O₂ in acid condition. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2019, 546, 042-047.
- [76] Pandey, G et al. Growth mechanism and optical properties determination of CdS nanostructures. *Journal of Physical Chemistry*, 2011, 36, 17633-17642.
- [77] Chand, P et al. Structural, optical, and ferroelectric behavior of hydrothermally grown ZnO nanostructures. *Journal of Superlattices Microstruct*, 2013, 64, 331-342.
- [78] Ofrao, J et al. Elimination du colorant (Méthyl orange) Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). 2006, 296, 480-489.
- [79] Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Journal of Solid State Ionics*, 1986, 22, 135-141.
- [80] Uihag, I et al. Synthesis and characterization of monodispersed copper oxide and their precursor powder. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57, 121-126.
- [81] Lo, W et al. Ultraviolet absorption spectra of cis and trans potassium peroxydinitrite (KOONO) in solid argon. *Journal of Chemical Physics Letters*, 1995, 242.
- [82] Radha, A.V et al. Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach. *Journal of Acta Crystallographica*, 63, 243-250.
- [83] Fleet, M. X-Ray Diffraction by disordered lamellar structures. 1993, 153-160.

- [84] Ling, Fc et al. A novel CoFe layered double hydroxides adsorbant :High adsorption amount for methyl orange dye and fast removal of Cr(VI). *Journal of Microporous Materials*,2010.
- [85] Forano, C et al. Layered double hydroxides. *Journal of Developments in Clay Science* ,2006.
- [86] Bhattacharyya, D et al. Band gap and optical transitions in thin films from reflectance measurements. *Journal of Vacuum*, 1992,43, 313-316.
- [87] Shahane, G et al. Studies on chemically deposited CdS_{1-x}Se_x mixed thin films. *Journal of Materials chemistry and physics*,1997,47, 263-267.
- [88] Feng, J et al. Effect of calcination temperature on organic functional groups of TiO₂ and the adsorption performance of the TiO₂ for methylene blue. *Journal of Separation Science and technology*,2020,55,672-683.
- [89] Harizi, I et al. Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and isotherm analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering*. doi.org/10.1007/s13369-018-3526-2.
- [90] Royer, B et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazard Mater*,2009,164,1213–1222.
- [91] Nandi, B.K et al. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*,2009,161,387-395.
- [92] Liu, R et al . Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Journal of Desalination* ,2011,268,111-116.
- [93] Yang, Z et al . Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 2013,408, 25-32.
- [94] Kumar , Dj et al. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*,2011, Vol 24.
- [95] Vimonses, V et al . Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Journal of Applied Clay Science* , 2009,43, 465-472.

- [96] Chen, R et al. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Journal of Environmental science and technology*,1997,31, 2399-2406.
- [97] Kang, N et al. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Journal of Chemosphere*,2002,47, 915-924.
- [98] Sun, J et al. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Journal of Dyes and pigments*,2007,74, 647-652.
- [99] Ghiselli, G et al. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry*,2004,167, 59-67.
- [100] Liu, R et al. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Dyes and Pigments*,2007,73, 1-6.
- [101] Ashraf, S et al. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Journal of Dyes and pigments*, 2006,69, 74-78.
- [102] Perkowski, J et al. Treatment of textile dyeing wastewater by hydrogen peroxide and ferrous ions. *Journal of Fibres and Textiles in Eastern Europe*,2002,10, 78-81.
- [103] Neyens, E et al. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*,2003,98, 33-50.
- [104] Hassan, H et al. Fenton-like oxidation of Acid Red1 Solutions using heterogeneous catalyst based on ball clay, *Int. Journal of Environmental Science Technologie*,2011, 218–222.

ANNEXES

ANNEXES A

Tableau A.1 :Effet de température de calcination

T(°C)	t(min)	0	30	60	90	120
T=0	Rendement	0	91.66	94.25	95.15	96.3
T=280°C	Rendement	0	12.19	12.19	12.19	12.19
T=500°C	Rendement	0	15.83	15.83	15.83	12.19
T=800°C	Rendement	0	7.69	7.69	7.69	7.69

Tableau A.2 :Effet de la masse de CZC-HT

C0= 50mg/g V=50ml pH=6.3 V_{Agitation} =250tr/min T=T_{ambient}

R(g/l)	t (min)	0	10	30	60	90	120
0.2	Rendement	0	44.57	55.44	63.60	68.02	71.41
0.3	Rendement	0	55.96	73.25	83.57	87.76	88.04
0.5	Rendement	0	89.20	91.66	94.25	95.15	96.30
0.6	Rendement	0	86.81	95.42	96.46	96.57	96.47
0.8	Rendement	0	92.79	96.36	96.27	96.24	94.27
1	Rendement	0	95.58	96.74	96.76	96.87	97.16

Tableau A.3 :Effet de la masse de CAC :

C0= 50mg/g V=50ml pH=6.3 V_{Agitation} =250tr/min T=T_{ambient}

R(g/l)	T(min)	0	30	60	90	120
0.2	Rendement	0	28.19	30.80	32.26	33.53
0.4	Rendement	0	53.78	58.02	87.00	64.54
0.5	Rendement	0	71.23	77.42	80.60	82.90
0.8	Rendement	0	92.02	95.06	95.63	96.66
1	Rendement	0	95.36	95.99	96.44	97.21

Tableau A.4 :Effet de pH de CA

C0= 50mg/g V=50ml m=0.25 g V_{Agitation} =250tr/min T=T_{ambient}

Ph	t(min)	0	30	60	90	120
3.1	Rendement	0	73.43	82.30	84.36	86.48
4	Rendement	0	73.96	78.09	79.23	81.03
6.3	Rendement	0	79.00	82.58	84.84	87.69
8.1	Rendement	0	69.09	75.15	77.42	62.03
10.3	Rendement	0	55.36	57.81	62.03	65.47

Tableau I.9 :Cinétique d'adsorption de CZC-HT

$C_0=100\text{mg/L}$ $R=0.5\text{ g/L}$ $\text{pH}=6.3$ $V_{\text{Agitation}}=250\text{tr/min}$ $T=T_{\text{ambient}}$

t (min)	0	10	30	90	105	120	135
qt(mg/g)	0	104.32	119.20	133.39	135.66	138.46	138.92
t(min)	150	165	180	195	210	225	240
qt(mg/g)	132.92	139.34	139.22	140.49	140.49	140.49	140.49

Tableau I .10 :Cinétique d'adsorption de CAC

$C_0=50\text{mg/L}$ $R=0.5\text{g/L}$ $\text{pH}=6.3$ $V_{\text{Agitation}}=250\text{tr/min}$ $T=T_{\text{ambient}}$

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	30
qt(mg/g)	0	77.20	80.09	84.98	88.93	90.80	91.54	93.18
t(min)	45	60	75	90	105	120	135	150
qt(mg/g)	95.57	95.70	97.81	97.88	97.99	98	98	98

Tableau I .11 :Cinétique d'adsorption de CAC

$C_0=100\text{mg/L}$ $R=0.5\text{g/L}$ $\text{pH}=6.3$ $V_{\text{Agitation}}=250\text{tr/min}$ $T=T_{\text{ambient}}$

t(min)	0	2	4	6	8	10	15
qt(mg/g)	0	104.22	104.22	111.68	116.05	121.54	132.65
t(min)	20	30	45	60	75	90	105
qt(mg/g)	138.90	151.41	161.87	171.22	173.56	176.79	178.53
t(min)	120	135	150	165	180	195	210
qt(mg/g)	180.13	180.95	181.79	182.25	183.35	184.01	184.01

Tableau I.12 :Isotherme d'adsorption de CA

$C_0=50\text{mg/L}$ $R=0.5\text{g/L}$ $\text{pH}=6.3$ $V_{\text{Agitation}}=250\text{tr/min}$ $T=T_{\text{ambient}}$

Ce(mg/l)	0	17.96	18.11	18.33	18.83	20.06
qe(mg/g)	0	4.07	23.77	43.33	62.33	99.86
Ce(mg/l)	20.80	21.06	21.58	22.79	48.34	
qe(mg/g)	118.39	137.86	156.32	174.40	203.30	

Tableau I.13 : Isotherme d'adsorption de CZC-HT.

Ce(mg/l)	0	1.1305	1.1690	1.6241	2.7637	4.8582
qe(mg/g)	0	77.7388	97.6619	136.7517	154.4724	170.2834
Ce(mg/l)	6.0599	17.6062	23.3056	32.0370	37.4041	
qe(mg/g)	187.8802	224.7874	233.3886	255.9258	265.1917	

*Annexe B***Tableau B.1** : Distances inter-lamellaires dhkl de la phase $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$.

Peak list						
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	7,55467	11,704	100,0
2	0	0	6	3,77733	23,533	43,5
3	1	0	1	2,61683	34,239	0,5
4	0	1	2	2,56602	34,938	22,7
5	0	0	9	2,51822	35,623	1,6
6	1	0	4	2,38886	37,623	0,0
7	0	1	5	2,27770	39,534	24,6
8	1	0	7	2,04346	44,291	0,1
9	0	1	8	1,92921	47,067	33,8
10	0	0	12	1,88867	48,140	0,5
11	1	0	10	1,71810	53,275	6,0
12	0	1	11	1,62296	56,670	7,7
13	1	1	0	1,52100	60,854	10,6
14	0	0	15	1,51093	61,303	0,1
15	1	1	3	1,49108	62,210	14,9
16	1	0	13	1,45386	63,988	4,8
17	1	1	6	1,41091	66,180	4,0
18	0	1	14	1,37926	67,903	2,9
19	0	2	1	1,31501	71,716	0,4
20	2	0	2	1,30841	72,134	1,0
21	1	1	9	1,30194	72,549	0,4
22	0	2	4	1,28301	73,795	0,0
23	2	0	5	1,26490	75,032	4,6
24	0	0	18	1,25911	75,437	1,0
25	1	0	16	1,24759	76,257	5,9
26	0	2	7	1,22011	78,297	0,3
27	2	0	8	1,19443	80,318	3,3
28	0	1	17	1,18953	80,716	0,0
29	1	1	12	1,18462	81,121	0,0
30	0	2	10	1,13885	85,124	0,6
31	2	0	11	1,10980	87,909	3,0

Résumé

les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Plusieurs méthodes sont mises en place afin d'éliminer les différents polluants organiques présents dans

l'eau, parmi ces méthodes on trouve le procédé d'adsorption et les procédés d'oxydation avancée. L'objectif de notre travail est d'étudier d'une part l'élimination du méthyle orange par le procédé d'adsorption sur deux adsorbants : HDL préparé et le CAC, et d'autre part sa dégradation par le procédé d'oxydation avancée (procédé Fenton). Les résultats obtenus montrent une adsorption maximale $q_m(\text{HDL})=274.72$ mg/g et $q_m(\text{CAC})=177.30$ mg/g ce qui montre que notre adsorbant préparé possède une efficacité comparable avec CAC. Un taux de dégradation maximal de 97.37% a été obtenu dans les conditions optimales (pH=2.8) par le procédé fenton.

Mots clés : Adsorption, catalyse homogène, méthyle orange, hydroxyde double lamellaire, charbon actif commerciale

Abstract

Synthetic dyes are the source of considerable environmental pollution and represent a very serious risk factor for public health. Several methods have been put in place to eliminate the various organic pollutants present in the water, among these methods we find the adsorption process and advanced oxidation processes. The objective of our work is to study on the one hand the elimination of methyl orange by the adsorption process on two adsorbents: prepared HDL and CAC and on the other hand its degradation by the advanced oxidation process (Fenton process). The results obtained show maximum degradation $q_m(\text{HDL})=274.72$ mg/g and $q_m(\text{CAC})=177.30$ mg/g. This shows that our prepared adsorbent has a comparable efficiency with CAC. A maximum degradation rate of 97.37% was obtained under optimal condition (pH=2.8) by the Fenton process.

Keywords: Adsorption, homogeneous catalysis, methyl orange, double lamellar hydroxide Commercial activated carbon.

ملخص:

تعتبر الاصبغة الاصطناعية مصدر تلوث بيئي كبير وتمثل عامل شديد الخطورة على الصحة العامة وقد تم وضع عدة طرق للتخلص من الملوثات العضوية المختلفة لموجودة في الماء من بين هذه الطرق نجد عملية الامتزاز وعملية الاكسدة المتقدمة. الهدف من عملنا هو دراسة التخلص من برتقال الميثيل من خلال عملية الامتزاز على مادتين ماصتين المركب المحضر والفحم ومن ناحية أخرى تحللها بواسطة عملية الاكسدة المتقدمة (عملية فنتون). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها اقصى قدر من التدهور 274.72 ملغ/غ و 177.30 ملغ/غ للمادة المحضرة و الفحم النشط على الترتيب. وهذا يوضح ان مادة الامتصاص المحضرة لديها كفاءة مماثلة مع الكربون النشط و قد تم الحصول على نسبة 97.37 % في درجة حموضة تساوي 2.8 بواسطة عملية فنتون

الكلمات المفتاحية: امتزاز، التحفيز المتجانس، ميثيل برتقال، هيدروكسيد رقاقي مزدوج، الكربون المنشط التجاري