

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° :/2023

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologie

FILIERE: Génie des Procèdes

SPECIALITE: Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Élaboration, caractérisation et application des hydroxydes doubles
lamellaires dans la dépollution des eaux colorées**

Présenté Par : Denbri Rania

Encadré Par : Pr. Rida Kamel

Louati Khawla

Date de soutenance: 26/06/2023

Jury de Soutenance

Présidente : Bouremmad Farida

Grade Professeur

Univ MSB Jijel

Encadreur : Rida Kamel

Grade Professeur

Univ MSB Jijel

Examineur : Sfaksi Zoubeida

Grade MCB

Univ MSB Jijel

Promotion: 2022 /2023

Remerciement

Tout d'abord nous remercions notre « Dieu » le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.

*Nous remercions profondément notre encadreur Monsieur **Rida Kamel** professeur au département de génie des procédés, université de Jijel, pour son énorme contribution et ses remarques éclairées, pour sa disponibilité et pour nous avoir motivé et ses conseils tout au long de la réalisation de ce projet de fin d'étude.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **Bouider Badis** doctorant en 4^{ème} année, pour son aide précieuse pour notre stage, son assistance, sa disponibilité, ses encouragements ainsi que ses qualités humaines qui nous ont aidé à réaliser ce travail.*

*Nous remercions également vivement les membres de jury, Madame **F. Bouremmad** et Madame **Z. Sfaksi**, de nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.*

Nous remercions également l'ensemble des enseignants du département de génie de procédés université de Jijel, et tous nos camarades avec qui on a passé de merveilleuses années.

*Nous tenons aussi à remercier toute **l'équipe du laboratoire**. Un grand merci pour leur collaboration, leur aide, leur amitié et les bons moments passés ensemble qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

Enfin nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :

À ma très chère mère qui est ma source éternelle, de force, de courage et de motivation et qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ces prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour qu'elle me porte.

À mon très cher père qui a tout fait pour mon confort,
et pour tous les conseils et la confiance

A ma chère sœur je vous remercie pour votre amour et pour tous les moments que j'ai
partagé avec toi.

A mon cher frère merci pour ton soutien et tes encouragements.

A ma princesse Nada que DIEU la protège.

A tous mes amis surtout ma copine Housna merci pour tous les moments passés ensemble.

A toute ma famille.

A tous ceux qui me sont chers.

Rania



Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont encouragé à effectuer ce travail, je dédie ce modeste travail :

A ma mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée

A mon père aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous.

A mes sœurs et frères et mon proche petit (Salman)

A mes amies et tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

KHA&LA

“Le monde repose sur trois bases : l'étude, le travail, la charité.”

[Siméon le Juste](#)



Résumé

L'objectif de cette étude est de comprendre le phénomène d'adsorption de colorant Rouge de Congo en solution aqueuse sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de phase Mg-Fe-CO₃ et les HDL en couches calcinées. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques : ATG/DSC, DRX, FTIR et MEB/EDX. La cinétique d'adsorption a été du pseudo second ordre. L'isotherme d'adsorption du Rouge de Congo RC sur l'HDL est de type H avec une capacité maximale de 400mg/g. le modèle de Temkin décrit mieux l'adsorption du RC sur l'HDL. L'analyse thermodynamique a montré que l'adsorption du RC sur HDLc est un phénomène spontané endothermique et de nature physique. La dégradation photo catalytique du Bleu de Méthylène BM par le procédé d'oxydation Photo-Fenton présente le meilleur rendement de dégradation (73%) à pH acide avec HDLc.

Mots-clés: hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), adsorption, Rouge de Congo, dépollution.

Abstract

The aim of this study is the understanding of the phenomenon of adsorption of Congo Red dye in aqueous solution onto lamellar double hydroxides (HDLs) of the Mg-Fe-CO₃ phase and HDLs in calcined layers. Samples were characterized by different techniques: ATG/DSC, DRX, FTIR and SEM/EDX. Adsorption kinetics were pseudo-second-order. The adsorption isotherm for RC on HDL is H-type, with a maximum capacity of 400mg/g. The Temkin model best describes RC adsorption on HDL. Thermodynamic analysis has shown that the adsorption of RC on HDLc is a spontaneous, endothermic phenomenon of a physical nature. Photocatalytic degradation of BM by the Photo-Fenton oxidation process shows the highest degradation efficiency (73%) at acidic pH with HDLc.

Keywords: lamellar double hydroxide (HDL), adsorption, CongoRed, depollution.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو فهم ظاهرة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء في المحاليل المائية على الهيدروكسيدات المزدوجة (HDL) لمرحلة Mg-Fe-CO₃ و HDL في الطبقات المكلسة. تميزت العينات باختلافات الفنية / ATG / DSC و DRX و FTIR و SEM / EDX كانت حركيات الامتزاز من الدرجة الثانية الزائفة. درجة حرارة امتصاص RC على HDL من النوع H بسعة قصوى تبلغ 400 مجم / جم. يصف نموذج Temkin بشكل أفضل امتزاز RC على HDL. أظهر التحليل الديناميكي الحراري أن امتصاص RC على HDLc هو ظاهرة تلقائية للحرارة وذات طبيعة فيزيائية. يقدم التحلل الضوئي لـ BM بواسطة عملية أكسدة Photo-Fenton أفضل عائد تحلل (73 %) عند درجة الحموضة الحمضية مع HDLc .

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة (HDLs)، الامتزاز ، الكونغو الأحمر ، إزالة التلوث.



TABLE DES MATIERES

Table des matières	i
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations	viii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I .1 Généralité sur les hydroxydes double lamellaire.....	4
I .1.1 Etat de l'art sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	4
I .1.2 Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires.....	4
I .1.2.1 Composition des feuillets.....	5
I.1.2.2 Espace inter feuillet	5
I .1.3 Méthodes de synthèse des HDLs	6
I.1.3.1 Co précipitation directe.....	7
I.1.3.2 Échange anionique	7
I.1.3.3 Reconstruction	8
I .1.4 Propriétés des HDLs	8
I .1.5 Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires	9
I.2 Généralités sur les colorants	10
I.2.1 Définition.....	10
I.2.2 Classification des colorants	11
I.2.3 Utilisations et applications des colorants	11
I.2.4. Toxicité et impacts	12

I.2.5. Méthodes de traitement des effluents colorés	12
I.3. Procédé d'adsorption.....	13
I.3.1. Définition.....	13
I.3.2. Différents types d'adsorption	12
I.3.2.1. Adsorption physique ou physisorption	13
I.3.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption	14
I.3.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	14
I.3.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption	15
I.3.5. Cinétique d'adsorption	16
I.3.6. Isothermes d'adsorption	17
I.3.6.1. Classification isotherme d'adsorption	17
I.3.6.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	19
I.3.7. Thermodynamique d'adsorption	22
I.4. La régénération.....	23
I.4.1. Techniques de régénération d'adsorbant	23
I.5. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	25
I.5.1. Principaux procédés d'oxydations avancées	26
I.5.1.1. Procédés d'oxydation avancée en phase homogène	26
I.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène.....	27

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Synthèse des adsorbants	29
II.2 Techniques de caractérisation.....	31
II.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	31
II.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	31
II.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.2.4 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	32
II.2.5 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	32
II.2.6 Point isoélectrique	32

II .2.7 Spectrophotomètre UV-visible	33
II .3 Caractéristiques des colorants étudiant	33
II.3.1 Les colorant étudiés.....	34
II .3.2 Préparation des solutions	35
II .3.3 Détermination de λ_{\max}	35
II .3.4 Courbe d'étalonnage	37
II .4 Etude d'adsorption	38
II.4.1 Effet de concentration initiale et temps d'équilibre	38
II.4.2 Effet de la masse	38
II.4.3 Effet de la température	38
II.5 Étude des isothermes d'adsorption du RC	38
II .6 Procédé de régénération	38
II .7 Étude de la dégradation catalytique d'un colorant cationique (BM)	39

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation des HDLs.....	40
III.1.1 Analyse thermique (ATG-DSC).....	40
III.1.2 Diffraction des rayons X.....	41
III.1.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	41
III.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive de rayons X(EDX).....	43
III.2. Choix du meilleur adsorbant	45
III.3. Étude de l'adsorption du Rouge de Congo sur l'HDLc	46
III.3.1. Étude de la cinétique d'adsorption	46
III.3.1.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale	46
III.3.1.2 Modalisation de la cinétique d'adsorption	47
III.3.2. Effet de la masse	49
III.3.3. Effet du pH.....	49

III.3.4. Effet de la température : étude thermodynamique.....	50
III.4. Étude des isothermes d'adsorption du RC.....	52
III.5. Procédé de régénération	54
III.6. Etude préliminaire de la dégradation de BM par les procédés photo catalytique	55
III.6.1. Procédé de photocatalyse.....	55
III.6.2. Procédé de photo-Fenton	56
Conclusion générale.....	58
Références bibliographiques	60
Annex A	III
Annex B	IV



LISTE DES FIGURES

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure I .1 : Schéma détaillé de la structure générale des HDLs	5
Figure I .2: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs	6
Figure.I.3 : Schéma représente de la propriété d'échange d'anions de la HDLs.....	7
Figure I.4 : Principe de la reconstruction « Effet mémoire »	8
Figure I.5: Principaux domaines d'applications des HDLs.....	11
Figure I.6 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	15
Figure I.7 : Classes des isothermes d'après Giles et coll	18
Figure I.8 : Différents procédés d'oxydation avancée.....	25
Figure I.9 : Photo-excitation d'un semi-conducteur.....	27

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II.1 : La phase de Mg-Fe-HDL sous forme d'une poudre	29
Figure II.2 : Organigramme de synthèse de Mg-Fe-HDL par la méthode de Co précipitation.	30
Figure II .3 : L'image de l'appareille de UV-visible.....	33
Figure II .4 : Formule moléculaire de Rouge de Congo.....	34
Figure II .5 : Formule moléculaire de Bleu de Méthylène	34
Figure II.6 : L'image de l'effet du pH sur les caractéristiques du RC	36
Figure II.7 : Spectre UV-Visible du RC en fonction du pH.....	36
Figure II.8 : Spectre UV-Visible du BM	37
Figure II.9 : Courbe d'étalonnage du RC(a) et BM(b)	37

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Les courbes de l'ATG et DSC de l'HDL et l'HDLC	40
Figure III.2 : Diffractogramme RX des phases HDL et HDLC.	41
Figure III.3 : Spectres infrarouge des phases HDL et HDLC	42
Figure III.4: les images MEB de: (a) HDL, (b) HDLC	43
Figure III.5: Spectre des éléments présents sur la surface de l'HDL	44
Figure III.6 : Spectre des éléments présents sur la surface de l'HDLC	44
Figure III.7 : Test d'adsorption du RC sur les deux adsorbants	45
Figure III.8 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC par HDLC	46
Figure III.9 : Modèle cinétique du pseudo second ordre(a); diffusion intra-particulaire(b)	47
Figure III.10 : Effet de la masse du HDLC sur l'adsorption du RC.....	49
Figure III.11 Effet du pH sur le taux d'élimination de RC sur HDLC (a), et du pH _{PCN} (b).....	50
Figure III.12: Effet de la température sur le rendement du RC sur HDLC	51
Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du RC	52
Figure III.14 : Linéarisation du modèle de Freundlich (a); Temkin (b), pour le RC	53
Figure III.15 : Taux d'élimination d'adsorption en fonction de nombre des cycles.	54
Figure III.16 : Couplage adsorption/photocatalyse solaire pour la dégradation du BM par l'HDL et l'HDLC dans un milieu acide(a), et libre (b).....	55
Figure III. 17 : Couplage adsorption/photo Fenton hétérogène pour la dégradation du BM par l'HDL et l'HDLC dans un milieu acide(a) et libre (b).....	56



LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes	10
Tableau I.2 : Classification des colorants textiles	11
Tableau I.3 : Différences principales entre les deux types d'adsorption.....	14
Tableau 1.4 : Formes linéaires du modèle de Langmuir	20

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge de Congo et Bleu de Méthylène	35
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Composition élémentaire de l'analyse EDX pour le HDL et le HDLc.....	45
Tableau III.2. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de RC sur le HDLc	48
Tableau III.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC sur l'HDLC	51
Tableaux III.4 : Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption étudiés	53
Tableaux III.5 : comparative entre les deux procédés (Photo-Fenton / photocatalyse solaire).57	



LISTE DES ABREVIATION

HDL : Hydroxydes Doubles Lamellaires

HDLc : Hydroxydes doubles lamellaire calciné.

M^{II} : Cation métallique divalents

M^{III} : Cation métallique trivalents

CEA : Capacité d'échange anionique.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscope électronique à balayage.

EDX : Energie dispersive de rayons X.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

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.

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

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

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

q_{e cal} : Quantité de soluté adsorbé calculé (**mg/g**).

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

C₀ : La concentration initiale du substrat (**mg/L**) à t = 0.

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

V : Volume de la solution(L).

t : Temps de contact (min).

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

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

k_d : La constante de la diffusion intra particule ($\text{mg/g min}^{1/2}$);

C : L'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite.

L: Langmuir.

S: Sigmoide.

H : Haut affinité

C : partition constante

K_L : La constante de Langmuir(L/mg).

K_F : Constantes de Freundlich

K_L : La constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat (L/mg).

K_T : Constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons (L/g).

1/n : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

n: Intensité d'adsorption.

B_1 : Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption (J/mol).

b_t : Constante d'isotherme de Temkin.

R : Constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol).

K_d : Coefficient de distribution (L/g),

ΔH° : Enthalpie (kJ/mole).

ΔS° : Entropie (kJ/mole.K),

ΔG° : Variation d'enthalpie libre (kJ/mole)

POA : Procédé d'oxydation avancée.

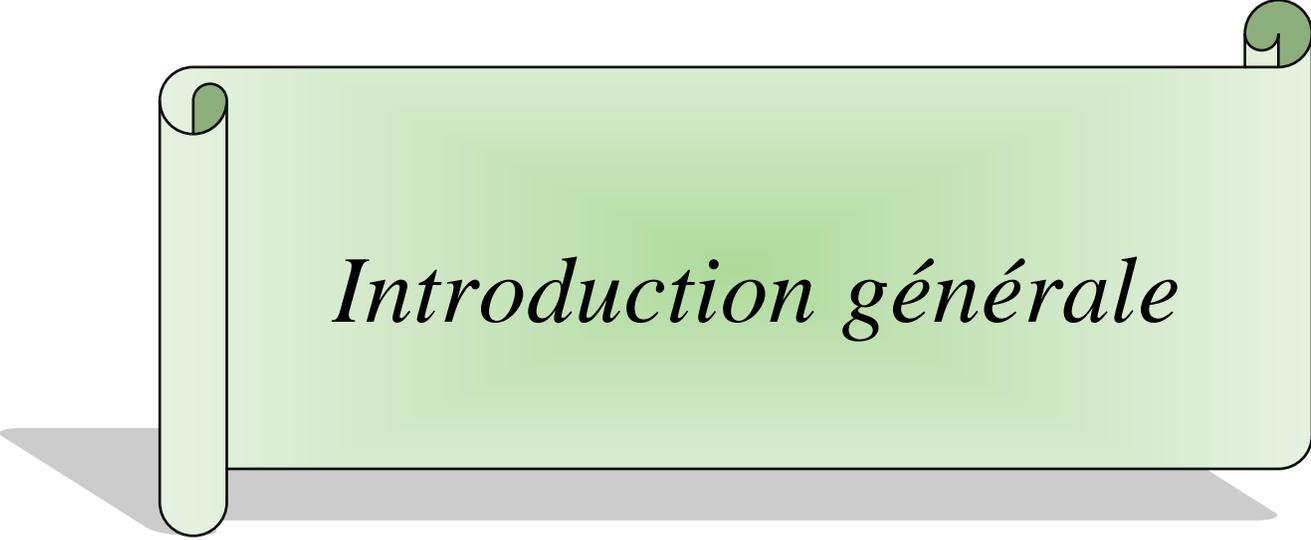
H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène

Symboles grecs

λ : Longueur d'onde (nm).

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

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



Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est la vie sur la terre, donc l'eau est vital et l'une des matières naturelles les plus vitales et les plus disponibles sur la planète pour satisfaire les besoins des êtres humains, des animaux, des plantes et des microorganismes. En général tous les phénomènes vivants de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

Aujourd'hui plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, agriculture, rejets plastiques, produits de consommation, ...)[1].

L'utilisation intensive des colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression ...) provoque l'altération de l'environnement. Ces produits transportés par les eaux usées présentent des risques importants vis-à-vis des écosystèmes aquatiques, ils sont donc qualifiés de polluants majeurs [2,3]. Ce sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux[4].

Plusieurs techniques et matériaux ont été employés pour l'élimination des polluants. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires HDL en raison de leur structure particulière, et préparé à base du magnésium et de fer dont la synthèse est facile et peu coûteuse. Ces matériaux sont composés de feuillets de charge positive, contenant des cations divalents et trivalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction et d'adsorption [5].

L'objectif de cette étude est de synthétiser l'hydroxyde double lamellaire (HDLs) de type Mg/Fe dont le rapport est 2 par la méthode de Co-précipitation et son application dans l'élimination du Rouge de Congo (RC) par adsorption et la dégradation photo catalytique du Bleu de Méthylène (BM) par deux procédés : photo-Fenton / photocatalyse solaire

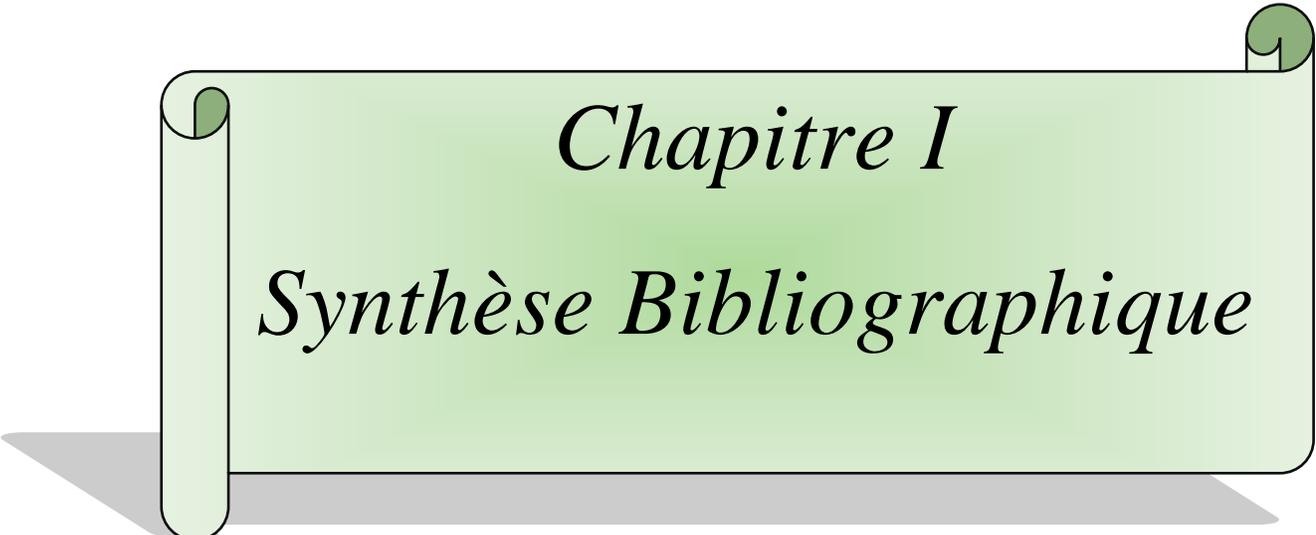
Ce travail est composé de trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre est consacré d'une part à une synthèse bibliographique sur les propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires, leurs caractérisations et leurs domaines d'utilisations et d'autre part, à la pollution de l'eau par les colorants, ainsi qu'aux procédés de traitement des colorants en particulier le procédé d'adsorption et les procédés d'oxydation avancés.
- Nous présentons dans le deuxième chapitre une description de la méthode de préparation de l'hydroxyde double lamellaire à base de Mg et Fe, leurs produits calcinés à 500°C par la méthode de Co précipitation à pH fixe et les techniques de caractérisation de cette argile à savoir : DRX, ATG/DSC, FTIR,MEB/EDX, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques pour le suivi du processus d'adsorption.
- Le dernier chapitre a pour objectif de présenter et d'interpréter les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation de l'HDL et ses phases calcinées. Par la suite on étudie l'élimination du Rouge de Congo par le procédé d'adsorption et la dégradation photo catalytique de Bleu de Méthylène par les procédés d'oxydations avancées

Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives.

Référence

- [1] Abidi, N.« *Interaction argiles naturelles-effluents teinturiers-influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'absorption des colorants* », thèse Doctorat, Université de Strasbourg, 2015.
- [2] Sauer , T et al. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor *.Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 ,2002 , 147–154
- [3] Daneshvar, N et al. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 2003, 111–116
- [4] Benaissa , A. *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif* ,thèse Doctorat, Université de Constantine 2010/2011.
- [5] ERRAIS, E.« *réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique* », thèse de Doctorat, université de STRASBOURG, 2011.



Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I .1. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires « HDLs »

I .1.1. Etat de l'art sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les hydrotalcites ou argiles anioniques appartiennent à la famille des HDLs, sont plus rares à l'état naturel que les argiles cationiques mais plus aisément synthétisables au laboratoire.

Le premier composé hydrotalcite a été découvert en 1842, ce dernier est un minéral réductible en poudre blanche semblable au talc. Mais la première description structurale des hydroxydes doubles lamellaires a été établie en 1910.

Depuis la fin des années soixante, les HDLs font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène, Ils ont récemment attiré une grande attention dans beaucoup de domaines technologiques importants, tels que la catalyse, la nanomédecine, la séparation et la nanotechnologie, en raison de leurs propriétés intéressantes tels que l'échangéabilité des anions, la flexibilité, la composition et la biocompatibilité [1].

I .1.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les HDLs sont une catégorie importante de composés lamellaires, ils sont caractérisés par une structure bidimensionnelle. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillet du type brucitique dans lesquels une partie des cations métalliques divalents sont remplacés par des cations trivalents [2]. Les HDL ont donc pour formule générale [1,2,4] :



M^{II} : est les cationdivalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , CO^{2+} , Ni^{2+} , ...)

M^{III} : est les cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , ...)

A^{n-} : représente l'anion de compensation (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , ...)

n : la charge de l'anion

m : nombre de molécule d'eau

x : $n(\text{M}^{\text{II}})/n(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$

La figure I .1 représente la structure d'une phase HDLs :

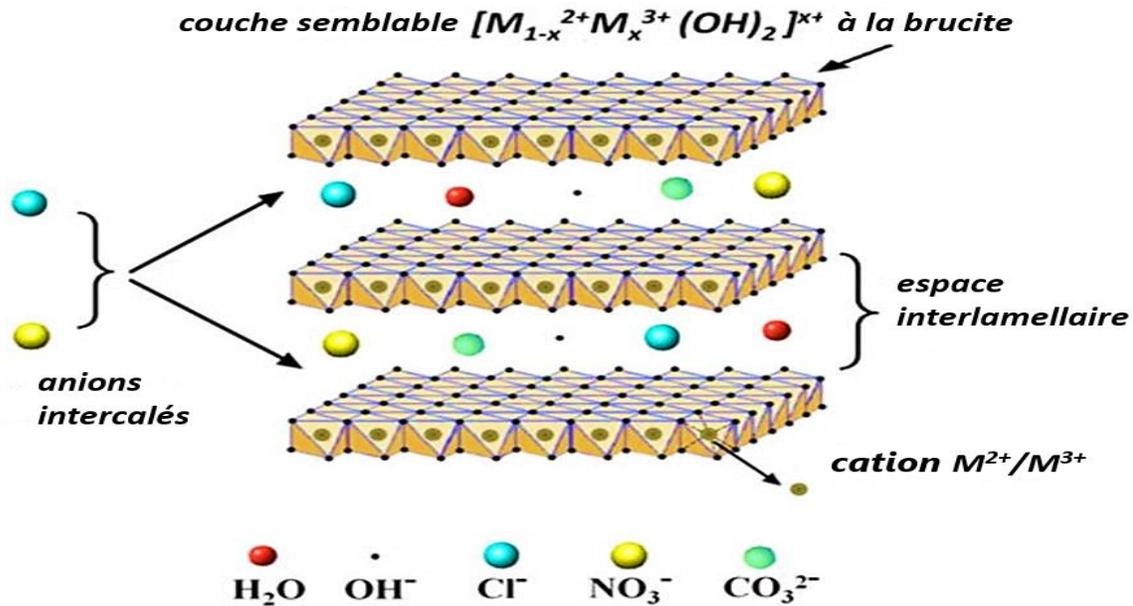


Figure I .1 : Schéma détaillé de la structure générale des HDLs[4]

La structure de ces composés se caractérise par deux parties bien distinctes, les feuillets et l'espace inter feuillet [3].

I.1.2.1. Composition des feuillets

De nombreux métaux di et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [1, 2] :

- Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} etc.
- Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} etc.

I.1.2.2. Espace inter feuillet

Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Cette région est appelée « espace de Van der Waals »[1].

L'espace interfeuillet, peut être constitué [2,3,5] :

- D'halogénures: F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- D'anion non métallique: BO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- ...
- D'anion oxo-métallique : VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- ...
- Des complexes anioniques de métaux de transition : $Fe(CN)_6^{3-}$...
- D'anion organique moléculaire et macromoléculaire : CH_3COO^- , C_6HCOO^- ...
- De molécules neutres : H_2O , CO_2 ...

I .1.3. Méthodes de synthèse des HDLs

Contrairement aux argiles cationiques qui doivent être extraites des sols puis purifiées, les HDLs sont facilement préparées au laboratoire par des méthodes de synthèse dites « chimie douce»[2] ,comme c'est présenté sur la figure suivante :

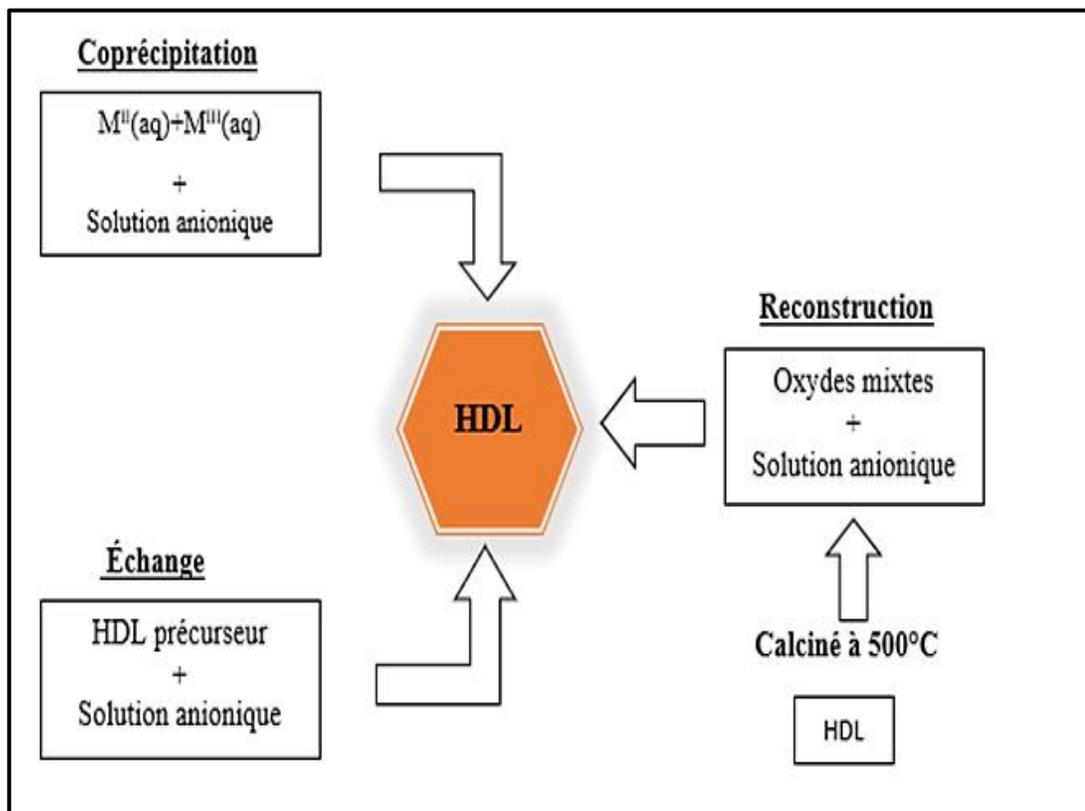


Figure I .2: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs[1]

I.1.3.1. Co précipitation directe

C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée, elle s'est répandue après les développements apportés par **Miyata** (1975)[6].

Dans cette méthode, les HDLs sont préparés par addition d'une base comme NaOH, KOH, NH₄OH, dans une solution contenant en mélange des métaux di et trivalent. La coprécipitation peut alors se faire avec une variation du pH ou à pH constant. Il existe également autre variant de cette méthode, utilisant l'urée comme source basique pour précipiter les ions métalliques en présence de l'anion approprié, dite méthode urée [5].

I.1.3.2. Échange anionique

Cette méthode utilise des réactions d'échanges d'anions en partant d'un précurseur HDLs intercalé par un anion ayant peu d'affinités avec les feuillets (nitrate, chlorure...) que l'on met en contact avec une solution contenant l'anion que l'on souhaite intercaler [7].

Il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement, puis sont difficilement échangés. Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des matériaux contenant des anions carbonates ou des chlorures, car l'affinité des ions NO₃⁻ est plus grande que celles des ions Cl⁻. Cette affinité diminue comme suit [6]: CO₃²⁻ >> Cl⁻ > NO₃⁻.

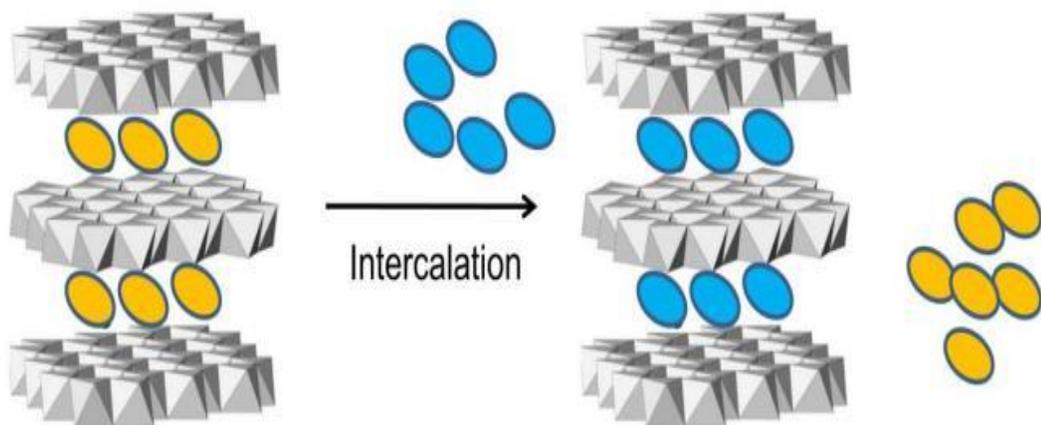


Figure.I.3 :Schéma qui représente propriété d'échange d'anions de la HDLs [4]

I.1.3.3. Reconstruction

La recombinaison des oxydes mixtes formés après calcination (à une température 500°C), pour aboutir à une nouvelle phase HDLc donne à l'HDL précurseur une propriété exceptionnelle de « régénération » appelée, abusivement, « Effet mémoire », et ce, dans le but de substituer l'anion dégradé par un autre anion, avec toutefois de bonnes conditions opératoires de calcination[8].

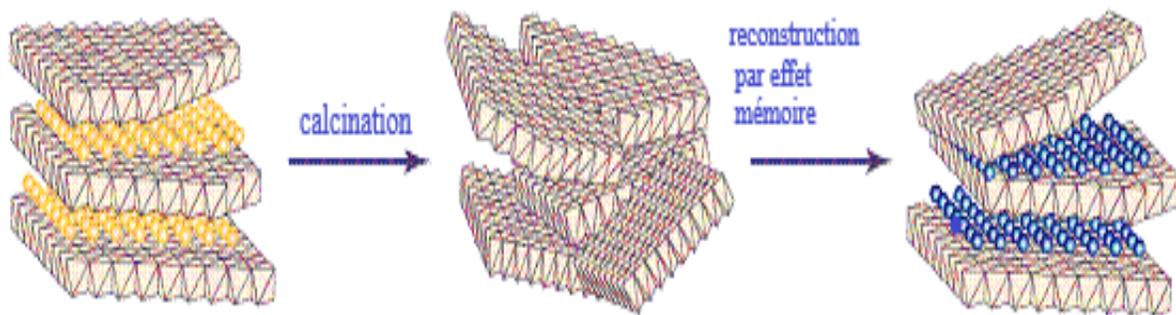


Figure I.4 : Principe de la reconstruction « Effet mémoire »

I .1.4. Propriétés des HDLs

a. Capacité d'échange anionique (CEA) :

Les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique à cause de leurs structures particulières. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g) ou en mmol/g[6,64]

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. Elle est généralement entre 2-5 mmol/g [65].

b. Surface spécifique

La surface spécifique des HDLs possède une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinées, en littérature, varient entre 50-80 m²/g alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées [2, 66].

I .1.5. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée. Les phrases suivantes donnent quelques exemples d'applications:

- Ils sont employés en catalyse basique pour des réactions de polymérisation, de condensation, de déshydrogénation et d'alkylation, grâce à l'existence en surface de sites O^{2-} très basiques.
- Ils peuvent être utilisés dans des réactions de réduction et d'oxydation et comme support de catalyse [2].
- Ils sont utilisés comme adsorbants pour piéger les polluants organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange [1].
- Ils sont utilisés comme agents stabilisant pour les polymères ou comme additifs dans les films plastiques [6].
- Ils sont appliqués pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est aussi un traitement efficace de l'ulcère gastrique [6].
- Ils sont utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques [1].

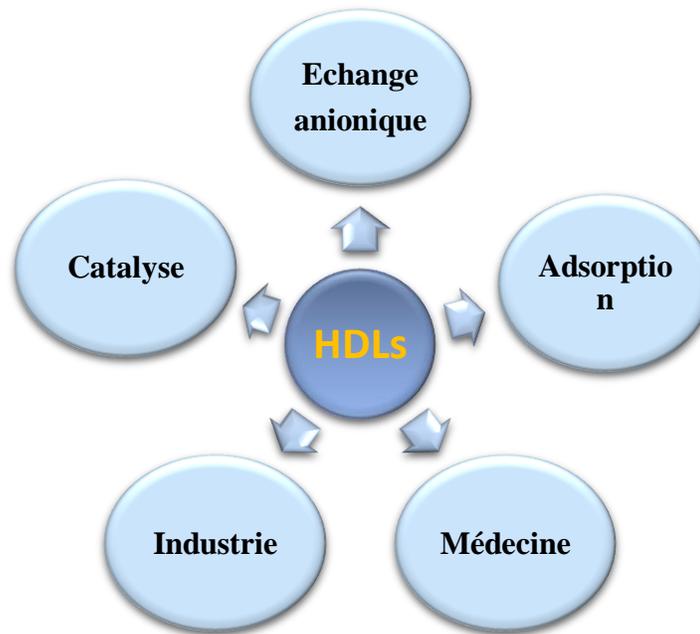


Figure I.5: Principaux domaines d'applications des HDLs [8]

I.2. Généralités sur les colorants

I.2.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de colorer d'une manière durable une substance, grâce à des groupements qui lui attribuent la couleur : dits chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : dits auxochromes [29].

On distingue les matières colorantes par leur aptitude à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm), l'absorption sélective d'énergie par les groupes d'atomes qui attribuent la couleur. Plus la facilité de ces atomes à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense [9].

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [10].

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

I.2.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects comme c'est montré sur le tableau I.2[20] :

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Tableau I.2 : Classification des colorants textiles [11].

Classification chimique	Classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none"> ○ Les colorants azoïques. ○ Les colorants anthraquinoniques. ○ Les colorants indigoïdes. ○ Les colorants xanthènes. ○ Les phtalocyanines. ○ Les colorants nitrés et nitrosés. ○ Les colorants triphénylméthanés. 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Les colorants acides ou anioniques. ○ Les colorants basiques ou cationiques. ○ Les colorants de cuve. ○ Les colorants réactifs. ○ Les colorants développés ou azoïques ○ Insolubles. ○ Les colorants au soufre.

- **Colorants anioniques ou acides**

Les colorants acides sont des substances organiques possédant des groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de potassium. Leurs groupements sulfonâtes jouent le rôle d'élément solubilisant car il facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant [12].

- **Colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [12].

I.2.3. Utilisations et applications des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [20] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.2.4. Toxicité et impacts

- **Toxicité sur la santé humaine**

Les impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [13]:

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certains enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

- **Toxicité sur l'environnement**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques.

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [14].

I.2.5. 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 » [15].

I.3. Procédé d'adsorption

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

On appelle généralement « adsorbat » l'entité chimique qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [16].

I.3.2. Différents types d'adsorption

I.3.2.1. Adsorption physique ou physisorption

La physisorption est un phénomène dans lequel la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique).

Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). L'adsorption physique est rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles qui agissent entre deux particules voisines [17].

I.3.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de

l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [18].

Tableau I.3 : Différences principales entre les deux types d'adsorption [18].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 84 KJ/mole	> 84 KJ/mole
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Type de formation	Formation en multicouche monocouche	Formation en monocouche

I.3.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbat termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (Figure.I.6) [16]:

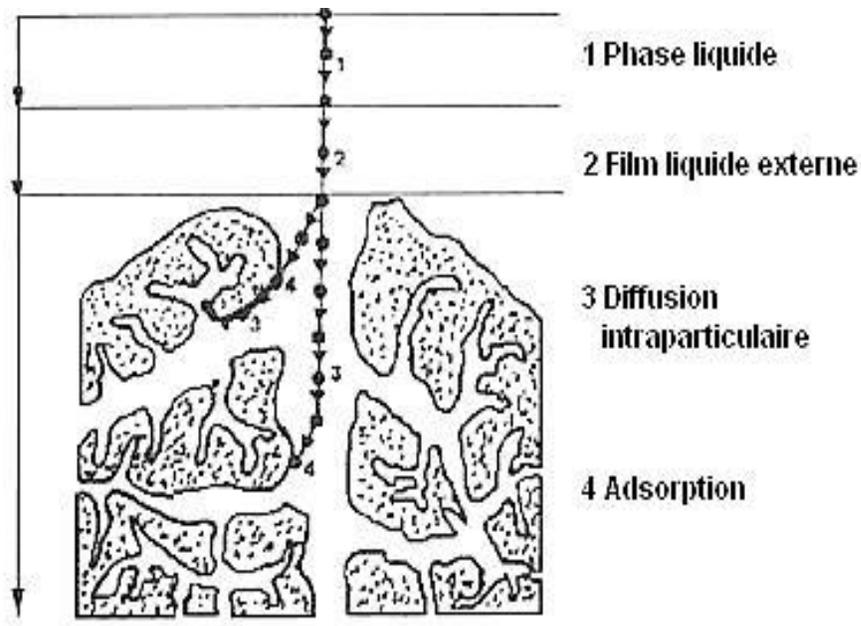


Figure I.6 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [18].

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

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.3.4. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [19]:

- ✓ Séchage.
- ✓ Traitement des huiles.
- ✓ Traitement des gaz.
- ✓ Industrie textile.
- ✓ Décoloration et traitement des eaux.

I.3.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Il a été montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente.[20].

✓ 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[21].

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{I.2})$$

Avec:

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

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

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

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

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

❖ Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren [22] qui peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.3})$$

L'intégration et la linéarisation de l'équation (I.3) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.4})$$

Avec :

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**).

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

❖ Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle exprimé par **Ho et McKay**[23] par l'équation de suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.5)$$

L'intégration et la linéarisation de l'équation (I.5) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.6)$$

Avec :

k₂: La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre (**g/mg. min**).

❖ Modèle cinétique de diffusion intra particulaire

La cinétique de diffusion intra particulaire est exprimée par la relation de **Weber et Morris** [24]:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (I.7)$$

Avec :

k_d: La constante de la diffusion intra particule (**mg/g min^{1/2}**) ;

C : est l'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite.

Si la diffusion intra particulaire est la seule étape contrôlant de l'adsorption la représentation graphique de **qt** en fonction de **t^{1/2}** donne une droite qui passe par l'origine. Par contre, si le processus est aussi contrôlé par la diffusion à travers le film liquide, la droite ne passe pas par l'origine [25].

I.3.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [18].

I.3.6.1. Classification isotherme d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par **Giles et coll** en quatre principales classes (Figure I.7). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [18].

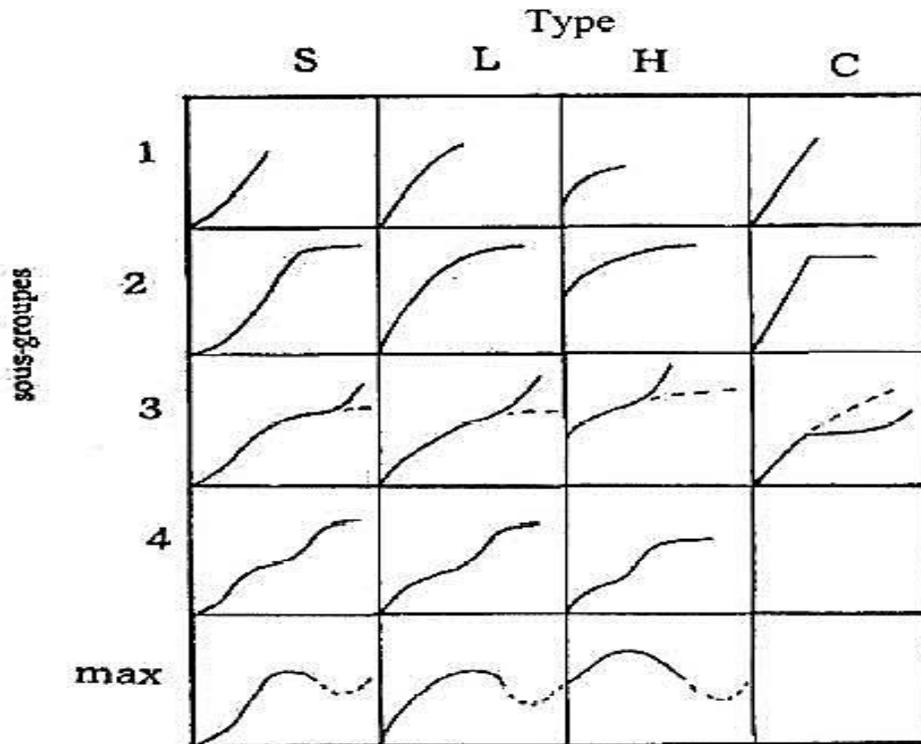


Figure I.7 :Classes des isothermes d'après Giles et coll [18].

Cette classification tient compte, entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [26]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

❖ **Classe L: (Langmuir)**

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

❖ **Classe S:(sigmoïde)**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

❖ **Classe H :(Haut affinité)**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

❖ **Classe C:(partition constante)**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

I.3.6.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles [16], parmi lesquels on peut citer les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich), en plus le modèle d'Elovich et de Temkin.

❖ **Modèle de Langmuir**

Le modèle le plus connu est celui de Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées [27]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [28]:

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène).
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche).
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivant [29] :

$$q_e = \frac{k_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (I.8)$$

Avec :

q_e : La quantité de polluant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_m : La quantité maximale adsorbée (mg/g).

K_L : La constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

C_e : La concentration de polluant à l'équilibre dans la solution (mg/L).

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires [30], elles sont représentées dans le tableau I.4.

Tableau 1.4 : Formes linéaires du modèle de Langmuir [30].

	Equation non linéaire	Equation linéaire
Langmuir I	$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$
Langmuir II		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e$
Langmuir III		$q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$
Langmuir IV		$\frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_m - K_L \cdot q_e$
Langmuir V		$\frac{1}{C_e} = (K_L \cdot q_m) \frac{1}{q_e} - K_L$

La variable d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L [18] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.9)$$

- Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables ;
- Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables ;
- Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

❖ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique, basé sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur le solide et la concentration de composé restant en solution. Le modèle est appliqué dans de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouches avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. [31].

La densité des sites décroît avec le facteur $1/n$ [30].

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.10})$$

Avec :

K_F : Constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque **K_F** augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

n : intensité d'adsorption.

C_e : La concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (**mg/L**).

L'utilisation des logarithmes népériennes permet d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.11})$$

❖ **Modèle d'Elovich**

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par [31] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.12})$$

La linéarisation de l'équation (I.12) donne :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E \cdot q_m) + \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

K_E : La constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat (**L/mg**).

❖ **Modèle de Temkin**

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

L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [32] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I.14})$$

La linéarisation de l'équation (I.14) donne :

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (\text{I.15})$$

Et :

$$B_1 = \frac{RT}{b_t} \quad (\text{I.16})$$

Avec :

B₁ : La constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption (J/mol).

b_t : Constante d'isotherme de Temkin.

R : constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol).

K_t : Constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons(l/g).

T :température absolue (k).

I.3.7. Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide peut être considérée comme un équilibre entre une réaction d'adsorption et celle d'une désorption. L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface [33] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.17})$$

On peut aussi exprimer la variation de l'enthalpie libre en fonction de la variation de l'enthalpie libre standard par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - R T \ln (K_d) \quad (\text{I.18})$$

Quand le système atteint l'équilibre on peut écrire :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln (K_d) \quad (\text{I.19})$$

Avec **K_d** représente le coefficient du partage et qui est déterminé par la relation :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{I.20})$$

Enfin, à partir des équations (I.19) et (I.20) on obtient la relation d'Eyring :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.21})$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [34,35].

Il est à noter que pour des valeurs de ΔH° comprises entre -80 et 400 kJ/mol, le processus est considéré de nature chimique. Alors que pour des valeurs comprises entre 0 et 20 kJ/mol, le processus est considéré comme physique [33].

I.4. Procédés de régénération

Après une période de l'utilisation des matériaux dans l'adsorption pour le traitement d'eau, il est important de le remplacer ou bien de le régénérer. La régénération d'adsorbant usagé permet de les réutiliser et de prolonger leur durée de vie, et éviter la production de nouveau adsorbant. Ces matériaux adsorbants régénérés doivent permettre d'éliminer les polluant au cours du procédé d'adsorption afin de retrouver les capacités d'adsorption.

La régénération peut se définir comme un procédé permettant l'élimination des molécules de la structure poreuse de l'adsorbant. Le but de ce procédé est de supprimer au maximum les molécules adsorbées sur l'adsorbant sans altérer ses propriétés physiques ou chimiques qui conduiraient à une perte de masse, une modification de texture ou des groupements chimiques de surface, etc. Idéalement, la régénération doit permettre de réaliser un maximum de cycles adsorption-désorption tout en préservant une capacité d'adsorption maximale d'adsorbant [58].

I.4.1. Techniques de régénération d'adsorbant

Différentes techniques de régénération du catalyseur ont été testées pour trouver quelle voie serait la plus viable. Les prochaines sous sections montreront la méthode pour la régénération de l'adsorbant.

a. Régénération thermique

Le processus le plus communément appliqué et le plus courant est la régénération thermique à haute température, mais cette méthode est coûteuse et consommatrice de carbone. Il s'agit d'une technique de pyrolyse qui permet de brûler les matières organiques adsorbées par les adsorbants [58,59].

b. Régénération chimique

La régénération chimique ou régénération par extraction liquide/solide par solvant correspond à l'éluion de la molécule, de l'adsorbant vers la phase liquide (solvant d'extraction).

Les méthodes de régénération chimiques dépendent très souvent du type de solvant utilisé et des molécules à désorber. La quantité de molécules désorbées dépend de la facilité du solvant à pénétrer à l'intérieur de la structure poreuse, ainsi que de la solubilité du composé dans le solvant.

Le procédé chimique est très utilisé également mais il nécessite plusieurs étapes d'extraction et est consommateur de solvant [58]. Les solvants organiques les plus utilisés sont: l'acétone (CH_3COCH_3), l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), le (CH_3OH), l'acide formique (HCOOH), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le chloroforme (CHCl_3), etc [61].

c. Régénération biologique ou la biorégénération

En outre, il est, par la suite, parfois très difficile d'extraire du solvant, la molécule désorbée pour la soumettre à une éventuelle dégradation, ce qui constitue une source de pollution additionnelle. La biorégénération semble être le traitement le plus écologique puisqu'elle utilise des micro-organismes. L'activité de ces organismes vivants est fortement dépendante des conditions opératoires (température, pH, présence d'oxygènes dissous, de minéraux ...) et est limitée en présence de polluants peu biodégradables. Cependant, elle reste un traitement de longue durée [58,60].

d. Régénération à vapeur d'eau

Le traitement à la vapeur d'eau peut être utile pour déboucher la surface des grains d'adsorbant et désinfecter l'adsorbant [63]. Par cette méthode, le chauffage du l'adsorbant est très rapide. Les molécules d'eau d'adsorbant et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés seront désorbés [62].

e. Régénération par micro-ondes

Cette technique est basée sur la capacité à pouvoir chauffer ou plus exactement exciter les liaisons sur le plan moléculaire. La méthode conduit à des réactions thermiques rapides et homogènes à l'interface molécule/adsorbat permettant la désorption des composés. L'emploi

des micro-ondes est très efficace notamment sur les molécules d'eau qui par leur excitation et leur entraînement, vont permettre la désorption de la molécule adsorbée [63,67].

I.5. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA sont un ensemble de techniques de traitement physicochimique conçues pour détruire des matières organiques (telles que les colorants, les phénols, les polluants pharmaceutiques, etc.) et inorganique (telle que les métaux lourds (chrome hexavalent, le mercure (Hg^{2+}) etc.), en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents industriels, domestiques ou urbains. Cette élimination se fait par une oxydation via des réactions en faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (radical libre HO°), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la réactivité des radicaux HO° [36].

I.5.1. Principaux procédés d'oxydations avancées

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes [37] :

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
- Les procédés photo catalytique en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV).
- Les procédés d'oxydation sonochimique.
- Les procédés d'oxydation électrochimique.

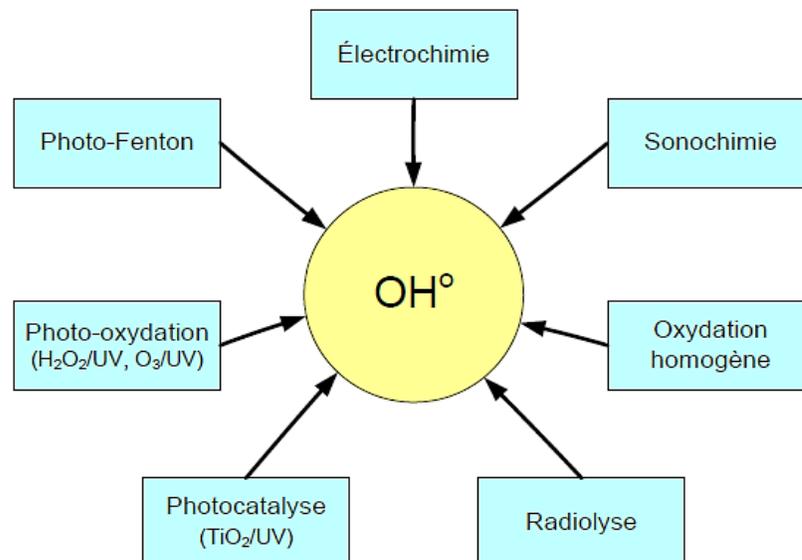


Figure I.8 : Différents procédés d'oxydation avancée [37].

I.5.1.1. Procédés d'oxydation avancée en phase homogène

- **Procédé de Fenton : (H₂O₂/Fe²⁺)**

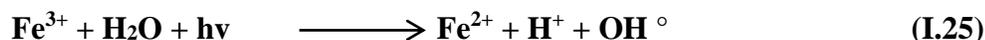
Le procédé Fenton homogène : Ce procédé a été mis sur pieds à la fin du XIX^{ème} siècle par le chimiste H.J.H. Fenton. Ici, la combinaison entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion Fe²⁺ (catalyseur de Fenton) en milieu acide permet de générer les radicaux hydroxylés HO[°] et HO₂[°] (I.22) et (I.23) :



D'autres métaux tels que le cuivre et le manganèse ont été utilisés avec succès comme catalyseur dans la réaction de Fenton. Le procédé Fenton homogène présente des inconvénients tels que la faible gamme de pH (2,8 à 3) pour laquelle le catalyseur est actif. La difficulté à récupérer le catalyseur constitue également une limite à ce procédé [38].

- **Procédé photo-Fenton**

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV/visible et la réaction Fenton (I.24). L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH[°] par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique (I.25) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (I.26) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe²⁺ et H₂O₂ et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe²⁺ et / ou H₂O₂ augmente plus la quantité de OH[°] produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation du polluant est important [39].

I.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène

- **La photocatalyse hétérogène**

- **Principe**

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO₂), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions

d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure I.9. Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi la différente semi-conductrice photo catalytique, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photo catalytique. [37]

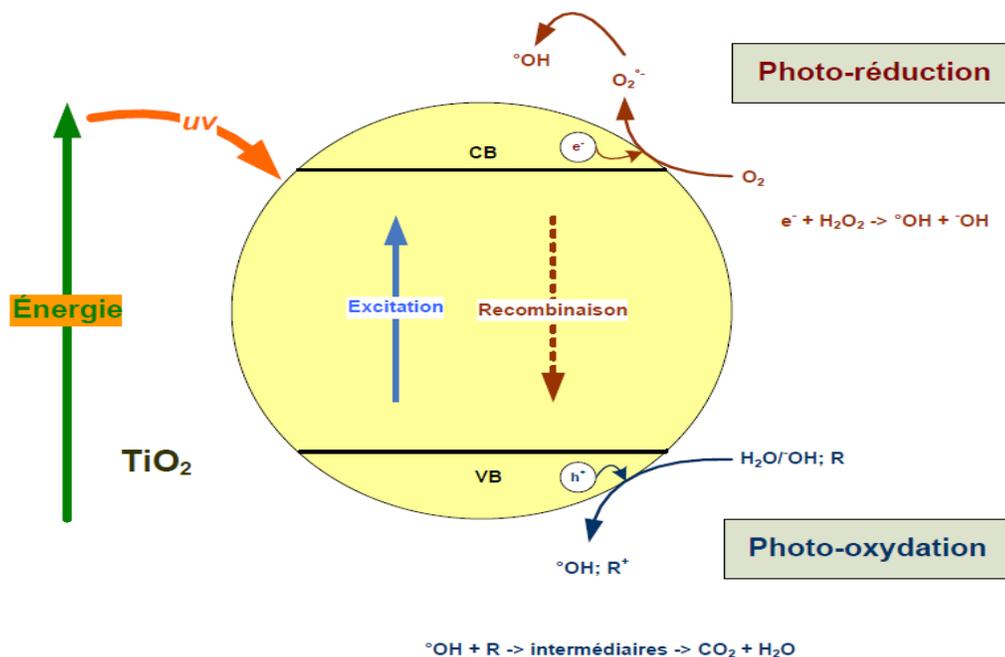


Figure I.9 : Principe de la photocatalyse hétérogène [37]

- **Le procédé Fenton hétérogène**

Ce procédé utilise comme catalyseur des matériaux solides contenant le métal actif dont la récupération en fin de réaction peut se faire aisément par simple filtration. Le catalyseur ici peut être un oxyde de fer, un oxyde bimétallique ou un catalyseur homogène incorporé dans un support solide (zéolithe, charbon actif, alumine activée, argile etc.). Les matériaux bifonctionnels tels que le vanadate de fer (FeVO_4) peut aussi jouer le rôle de catalyseur hétérogène de Fenton [38]. L'efficacité du procédé peut être améliorée en associant au système des radiations UV (photo-Fenton), des ultrasons, des rayonnements γ ou en travaillant dans un bain électrolytique (électro-Fenton) [38].

- **Le procédé photo Fenton hétérogène**

Le principal inconvénient du procédé classique de Fenton est le fait que le Fer soluble, ajouté en tant que catalyseur ne peut être retenu dans le processus, car il entraîne une pollution de l'eau supplémentaire. Une boue de fer indésirable est générée, ce qui nécessite un traitement et une élimination appropriée [51].

Pour éviter la précipitation du Fer dissous, des systèmes hétérogènes ont été préparés qui utilisent des catalyseurs pouvant être recyclés à base de Fer, comme par exemple des minerais de Fer [52]. Ou un catalyseur préparé en immobilisant le Fer sur la surface de support poreux comme : le dioxyde de titane [53].

Les principaux avantages de l'application de minerais de fer dans le procédé Fenton sont [51] :

- De longues périodes de vie du catalyseur sans avoir besoin de régénération ou de remplacement.
- Le catalyseur peut être retiré de l'eau traitée par sédimentation ou filtration.
- Le pH des milieux traités peut être dans la plage 5-9.
- La réaction est pratiquement insensible à la concentration de carbonate inorganique.



Chapitre II

Matériels et Méthodes

Ce chapitre a pour but de :

- Présenter la méthode de préparation des adsorbants et décrit les techniques de caractérisation à savoir, DRX, FTIR, MEB, ATG/DSC et pH_{PCN} ;
- Expliquer la technique analytique utilisée par la spectroscopie UV-visible ;
- Montrer les caractéristiques des colorants étudiés et la méthode de préparation des solutions traitées, et indique une lecture spectrale pour les colorants étudiés ;
- Enfin, décrire les protocoles expérimentaux d'élimination du RC par adsorption et étudier la dégradation photo catalytique du BM.

II.1. Synthèse des adsorbants

Les hydroxydes doubles lamellaires de phases [Mg-Fe-CO₃], nommés HDLs ont été préparé par la méthode de la coprécipitation, à pH constant égal à 10, par ces étapes.

- **Préparation de [Mg-Fe-CO₃] ou HDL**

Un mélange des sels métalliques contient deux solutions « A et B », a été préparées ;

_ La solution « A », a été préparé à partir d'un mélange des sels métalliques de proportions adéquates de MgCl₂.6H₂O (0,2M) et de FeCl₃.6H₂O (0,1M) avec un rapport massique Mg²⁺/Fe³⁺=2. Ces sels ont été dissous dans 500 mL d'eau distillée.

_ la solution « B » basique, contenait de carbonate de sodium Na₂CO₃ (0,2M) et de hydroxydes de sodium NaOH (0,1M) dans 500 mL d'eau distillée.

_ Les solutions « A et B » ont été ajoutée en contenu, goutte à goutte pendant 3 heures, avec agitation dans les conditions normales. Pendant le procédé de la coprécipitation le pH a été maintenu à une valeur constante égale à 10, et ajusté à l'aide d'une solution aqueuse de NaOH.

Après le procédés de dosage la solution obtenue a été agitée et chauffée à 60°C. Le précipite ensuite a été filtré, puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des traces d'ions Cl⁻ (confirme à l'aide de teste d'AgNO₃). Après tout ça, le solide obtenu a été séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures et après broyé dans un mortier en agate.



Figure II.1 : La phase de Mg-Fe-HDL sous forme d'une poudre

• Préparation de l'HDL calciné

Une partie de l'HDL obtenu a été calciné dans un four, avec une rampe de 10°C/min à 500°C pendant 5 heures, pour améliorer les propriétés structurales et broyé dans un mortier pour la deuxième fois. Le solide résulté a été désignée le HDLc.

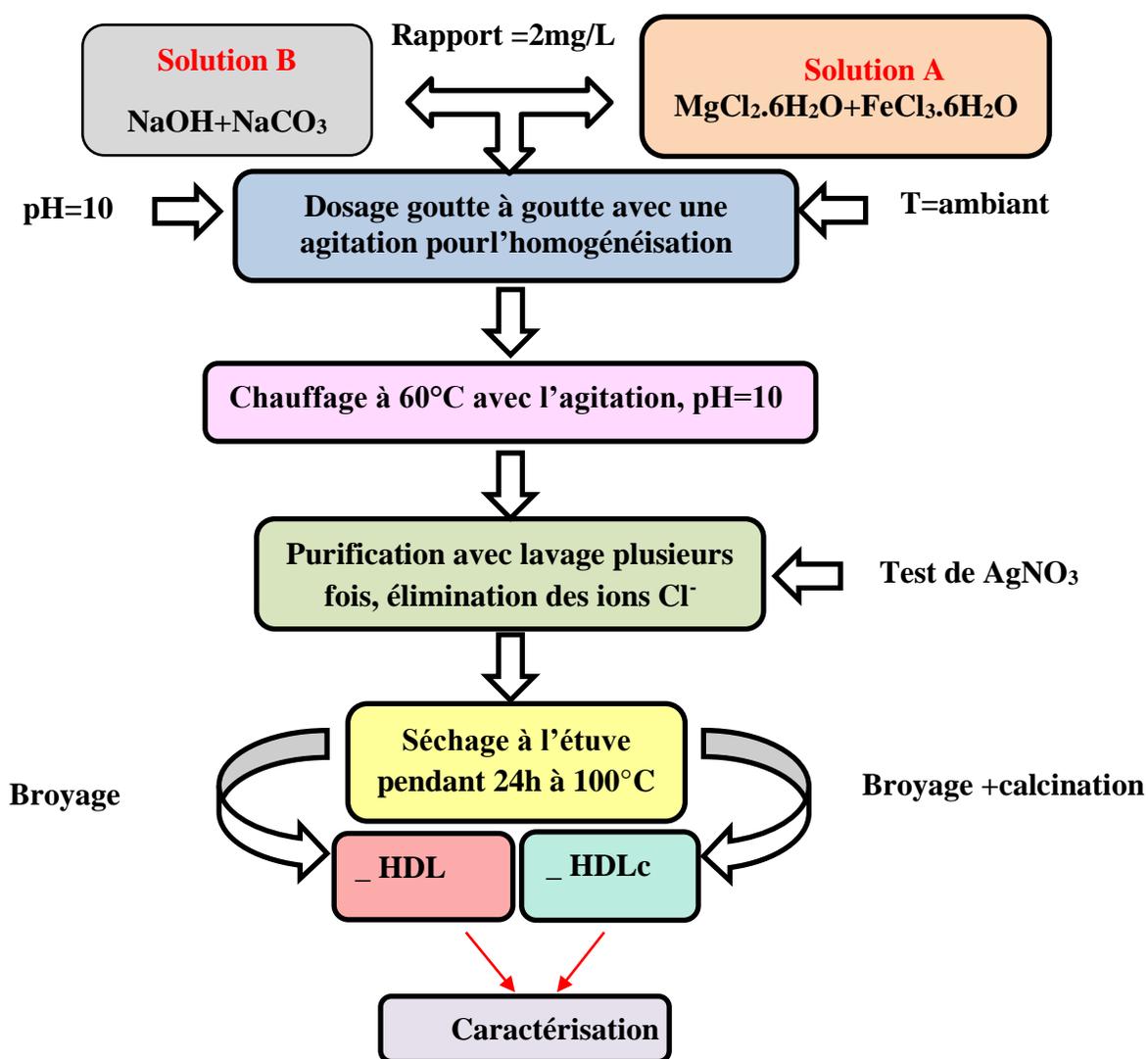


Figure II.2 : Organigramme de synthèse de Mg-Fe-HDL par la méthode de Coprécipitation.

II.2. Techniques de caractérisation

Diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace inter lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux [40].

II.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction Θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg [20]:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X de marque (Siemens D501) monochromatique avec la raie K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu}=1.54056 \text{ \AA}$).

II.2.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace inter lamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'ondes entre l'anion libre et l'anion dans l'espace inter feuillet.

De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} [40].

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est une méthode de caractérisation qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des images et d'en déduire la rugosité de la surface.

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, cette interaction génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électronssecondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [16].

II.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre DSC qui a une sensibilité de 0.1 mcal/s en pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la masse de l'échantillon (typiquement 5 mg). Cet appareil utilise un gaz de purge à l'azote couplé à un système de refroidissement à l'eau. Il est entièrement contrôlé par un micro-ordinateur, un logiciel permet d'effectuer le traitement des données et la plupart des calculs désirés.

L'appareil de mesure enregistre les variations de flux de chaleur de l'échantillon sous atmosphère inerte avec un débit de 30 cm³/min pour une vitesse de balayage de 10°C/min. toutes les manipulations ont été effectuées sous capsule scellée en aluminium [47].

II.2.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse ou un gain de masse. [41].

II.2.6. Point isoélectrique

Le point de charge nulle pH_{PCN} est un paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle [56].

Le point de charge nulle (pH_{PCN}) des HDL utilisés pour l'adsorption est déterminé en utilisant le rapport solide/liquide de 1g/L. Pour ce faire, 0,025 g de HDLc est ajouté à 25mL de

NaCl (0,01 M) dont le pH varie de 2 à 12 et agité pendant 12 heures. La valeur finale du pH est tracée en fonction du Δ pH de la solution [46].

II.2.7. Spectrophotomètre UV-visible



Figure II.3 : L'image de l'appareille de spectrophotomètre UV-visible

La spectroscopie UV-visible est méthode analytique, qui consiste à mesurer l'absorbance d'une solution pour déterminer la concentration. Leur principe est basé sur la pénétration de la lumière à la longueur d'onde de chaque solution, dans des cuves de longueur 1 cm contenant les échantillons ont été utilisés dans tous les mesures.

La concentration est donc calculé par la loi de Beer Lambert [50] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = L \cdot \varepsilon \cdot C$$

Avec :

A : Absorbance ;

L : Épaisseur de la cellule optique ;

C : Concentration molaire du composé dosé (mg/L) ;

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté;

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise.

II.3. Caractéristiques des colorants étudiés

- **Choix du colorant**

Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants [43] :

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau ;

- ✓ Tension de vapeur faible voire nulle ;
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- ✓ Stabilité permanente ;

II.3.1. Colorants étudiés

Les colorants utilisés pour réaliser les réactions d'adsorption sont :

- ✓ **Le Rouge de Congo (RC)** : est un composé organique anionique qui appartient également aux colorants azoïques. Le Rouge de Congo donne une couleur brun rouge en solution alcaline et une couleur bleue en solution acide. Il est classé comme produit dangereux [4].

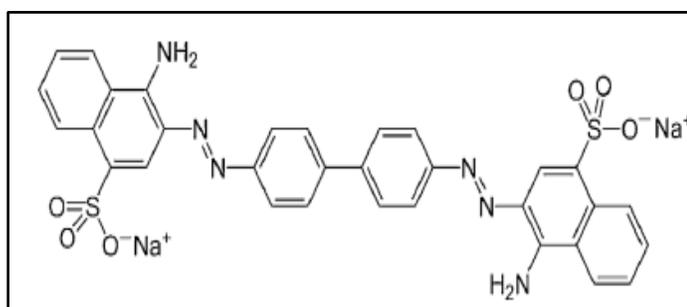


Figure II.4 :Formule moléculaire du Rouge de Congo [54]

- ✓ **Le Bleu de Méthylène (BM)** : C'est un colorant cationique, qui a été choisi comme molécule représentative du polluant organique de taille moyenne. Ce colorant est communément considéré comme absorbât pour la caractérisation du pouvoir absorbant des matériaux [44].

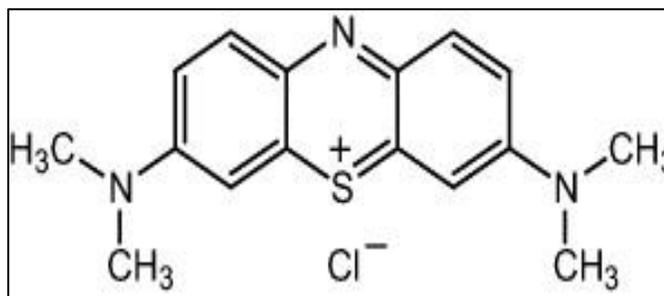


Figure II.5 :Formule moléculaire du Bleu de Méthylène [49]

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge de Congo et Bleu de Méthylène [43,44,45,48].

Nom	Rouge Congo (RC)	Bleu de Méthylène
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{16}H_{18}N_3SCI$
Appellation chimique	The sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine- 4- sulfonic acid	Chlorure de méthylthioninium
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol	319,852g/mol
λ_{max} (nm)	500 nm	665 nm
Solubilité dans l'eau	Élevée	Élevée
Utilité	Textile	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de Vapeur	Faible	Faible

II .3.2. Préparation des solutions

- **Rouge deCongo:**

La préparation de la solution mère (500 mg/L) se fait dans une fiole de volume d'1L, par la dissolution de 0,025g de colorant RC dans un litre d'eau distillée. Cette concentration est utilisée dans toutes les réactions.

- **Bleu de méthylène:**

La solution mère (50 mg/L), est préparée dans une fiole de volume de 500 mL, par la dissolution de 0,03mg de colorant BM dans un litre d'eau distillée.

II .3.3. Détermination de λ_{max}

La détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption du RC et BM, a été fait par la préparation des solutions à différentes concentrations, dans un intervalle de lambda de (300 à 700) nm pour RC et de (500 à 700) nm pour BM. L'absorbance des solutions sera mesurée à ces longueurs d'onde.

✓ Pour le Rouge de Congo :

- **Effet de pH**

La figure II.6 présente le changement de la couleur en fonction de la variation de pH. Le pH des solutions a été ajusté par l'addition de solution de HCL (acide pH=3) ou NaOH (basique pH=12) de (0,1N) et mesuré à l'aide d'un pH-mètre.



Figure II.6 : Effet du pH sur les caractéristiques du RC

Par ailleurs, ce changement de couleur observé, indique la formation d'espèces résultant de la protonation du groupe basique (NH_2) du colorant selon [48] :



La figure II.7 présentée la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à différents pH (acide, libre et basique) et concentration de 10mg/L.

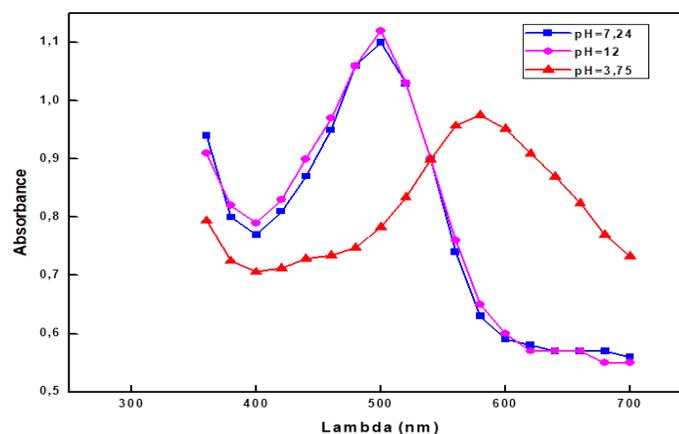


Figure II.7 : Spectre UV-Visible du RC en fonction du pH

La longueur d'onde maximale de colorant du RC pas stable dans les différents milieux, été 500nm dans le milieu basique et libre, et 580nm quand le milieu acide.

✓ Pour le Bleu de Méthylène :

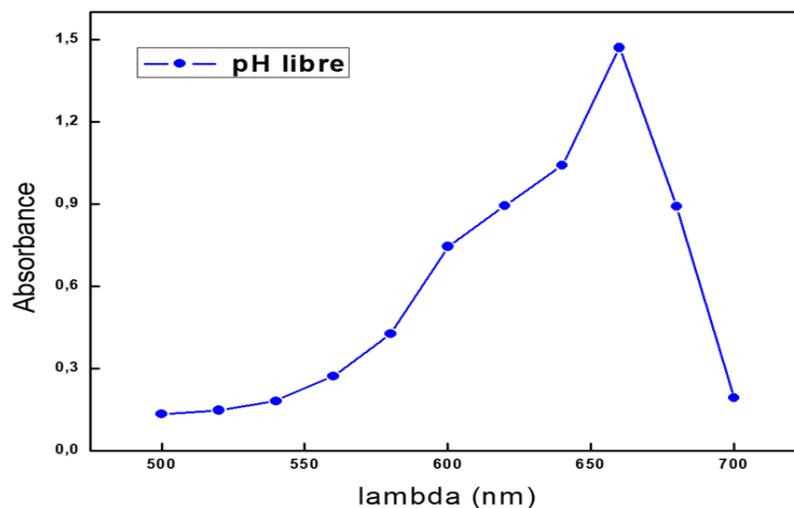


Figure II.8 : Spectre UV-Visible du BM

La figure II.8 représente la longueur d'onde pour le colorant de Bleu de Méthylène est 665nm pour un pH libre (7,39) de concentration 10mg/L. Ce colorant n'a aucun changement tant sur la couleur que sur les positions bandes soit en milieu acide au basique, ce qui se traduit, l'influence de pH n'existe pas pour BM contrairement au RC [44, 45]

II.3.4. Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage [$A=f(C_0)$], ont été incinérés à pH libre et des longueurs d'onde maximales du RC et BM à des concentrations variées. Les courbes qui sont présentes par les figures suivantes :

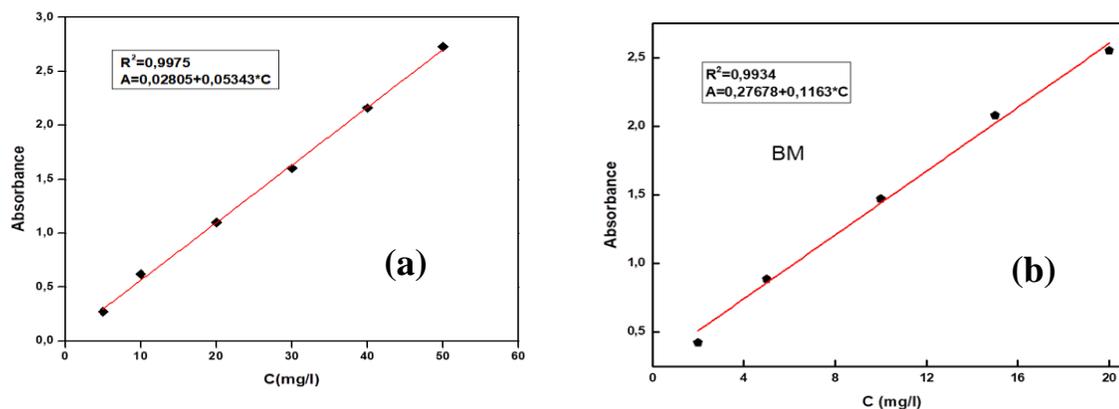


Figure II.9 : Courbe d'étalonnage du RC(a) et BM(b)

Les courbes obtenues dans les figures II.9 (a) et (b) sont des droites de coefficient R^2 est égale à 0,99 qui obéit à la loi de Beer Lambert. La concentration donc été calculé à partir de cette loi à l'aide des courbes d'étalonnage du RC et de BM.

II.4. Etude d'adsorption

Le phénomène d'adsorption de solide/liquide dépend de plusieurs paramètres a étudié. Parmi de ces paramètres les plus intéressants dans ce travail sont les suivants :

II.4.1. Effet de concentration initiale et temps d'équilibre

La cinétique d'adsorption est une étape préliminaire la plus important dans ce travail pour la détermination de temps d'équilibre de phénomène d'adsorption à différentes concentrations (50,75,100) mg/L, sous rapport de 1g/L. La quantité du RC est adsorbée pendant 5heures en contact, de volume 250mL, une vitesse d'agitation 360tr/min à température ambiante et pH libre.

II.4.2. Effet de la masse

L'influence de la masse initiale de HDLc l'un des paramètres les plus intéressants pour connaitre la meilleure quantité adsorbée. Cette étude a été faite en mélange dans 6 béchers des masses variant d'adsorbant de (0,1 à 0,6) g à des solutions du RC a le même volume avec l'agitation jusqu'au temps d'équilibre, sous température ambiante, pH de milieu et la concentration optimal.

II.4.3. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption, et déterminer la quantité du RC adsorbée, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de 20 °C à 50 °C dans des conditions optimales telles que :la concentration ; la masse ; et le pH de solution.

II.5. Etude des isothermes d'adsorption du RC

L'étude des isothermes a été faite dans une gamme des concentrations initiales allant de 25 à 500 mg/L. Des masses de 0.05 g de l'adsorbant avec des volumes de 40mL de la solution à la température ambiante et pH libre, sous agitation à 350 tr/min jusqu'au temps d'équilibre.

II.6. Procédé de régénération

Le but principal de cette expérience est l'étude des propriétés de la régénération et de la réutilisation du matériau synthétisé. Pour cela, ses propriétés ont été effectuées après des cycles d'adsorption-désorption sur la phase HDL calciné.

Mettre 0.125 g de HDL saturée de RC en contact avec une solution de l'éthanol (V= 40 mL) ; le pH de la solution était naturel avec une agitation de 400tr/min pendant 2h à T=30°C et le temps été évalué.

II.7. Etude de la dégradation catalytique d'un colorant cationique (BM)

L'oxydation du Bleu de Méthylène a été réalisée par des catalyseurs hétérogènes qui sont l'HDL et l'HDLc. Les quantités nécessaires des deux catalyseurs (1g/L) et H₂O₂ (1 mL) 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 réguliers. 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 (665nm) à pH=3. Même procédé précédemment et on expose le milieu réactionnel aux rayonnements solaire.



Chapitre III

Résultats et Discussion

Ce chapitre a pour objectif de présenter et discuter les résultats expérimentaux obtenus. Les résultats sont présentés en trois parties :

- La première partie est consacrée à la caractérisation des matériaux synthétisés (HDL et HDLc).
- La deuxième partie présente les résultats du procédé d'adsorption du Rouge de Congo (RC).
- La troisième partie présente l'étude de la photo dégradation du Bleu de méthylène par les matériaux synthétisés.

III.1 Caractérisation des HDLs

III.1.1. Analyse thermique (ATG-DSC)

La figure III.1 montre le comportement thermique de l'HDL analysé avec l'ATG et DSC. On constate une perte significative du poids total de 28 %.

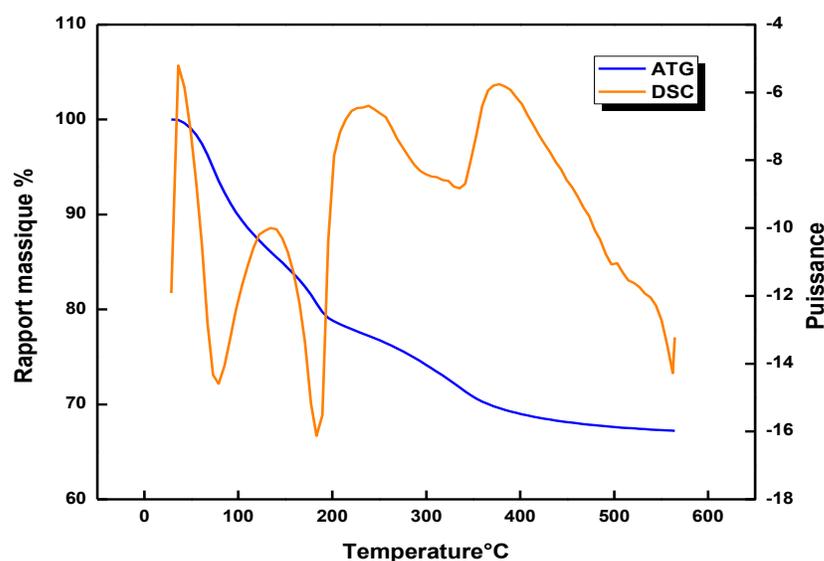


Figure III.1 : Les courbes de l'ATG et DSC de l'HDL

En ce qui concerne la perte du poids, trois étapes consécutives distinctes ont été observées et trois pics endothermiques décrits par les courbes DCS apparaissent à 90°C, 180°C et à 370°C. La première correspond à l'élimination de l'eau physisorbée (11%); la deuxième perte de masse allant de 90°C à 180 °C peut être liée à l'élimination de l'eau intercalée(12%); et la troisième étape observée au-dessus de 370°C attribuée à la perte du poids minimale (6%) peut être due à la déshydroxylation et à la décarbonatation.

III.1.2 Diffraction des rayons X

Les résultats des analyses DRX des HDLs non calcinés et calcinés sont présentés dans cette figure III.2

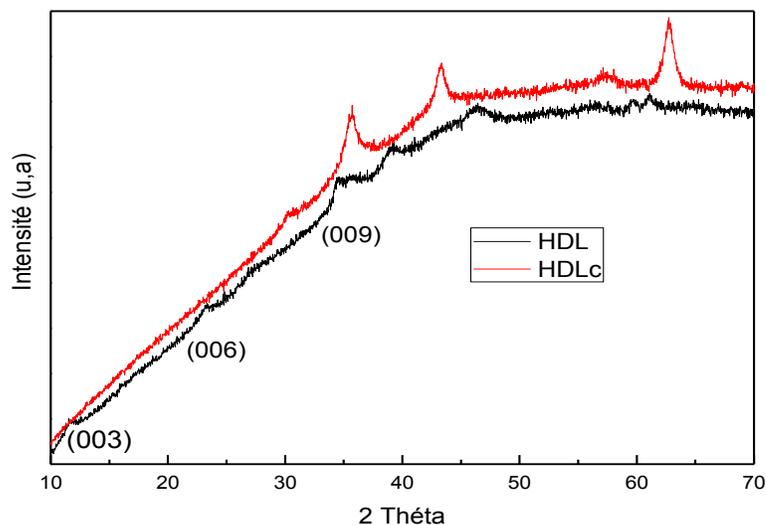


Figure III.2 : Diffractogramme DRX des phases HDL et HDLc.

Pour la phase non calcinée, nous observons que les raies de diffraction X obtenues à (003), (006), (009), (015), (018), (110) et (113) sont typiques à celles des structures des HDLs et sont similaires à ceux rapportés par plusieurs auteurs.

Le spectre de la phase calcinée montre que la calcination modifie la structure cristalline des HDLs, elle provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau) et une déshydroxylation (pertes des anions). Des oxydes mixtes de type MgO sont formés après calcination. Ce traitement thermique confère au matériau certaines propriétés : Une surface spécifique relativement importante, des propriétés acido-basiques et une meilleure dispersion de la phase active [56].

III.1.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres d'absorption infrarouge, mesurés dans la gamme $4000-200\text{ cm}^{-1}$, des HDLs non calcinés et calcinés sont reportés sur la figure III.3.

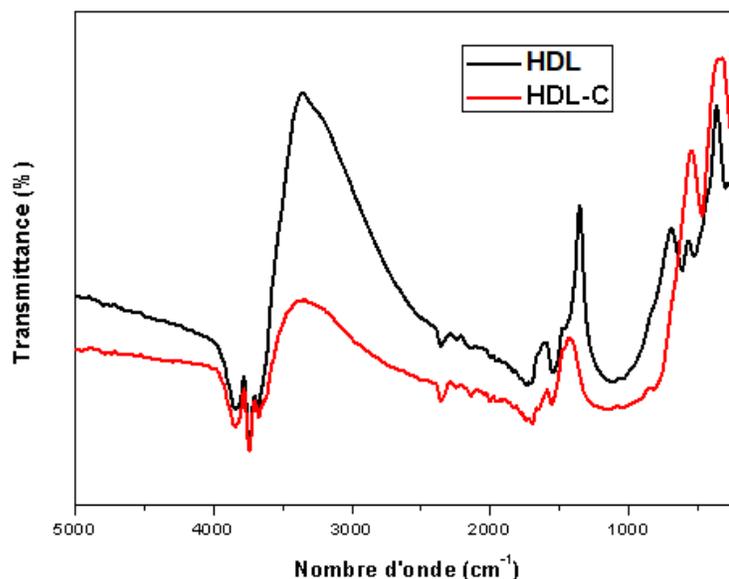


Figure III.3 : Spectres infrarouge des phases HDL et HDLc

- **Pour l’HDL non calciné**

L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes[68, 69] :

- Une large bande de vibration observée au voisinage de 3359 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibration de valence des groupements hydroxyles OH de la couche brute (ν_{OH}) et celle de vibration d'élongation des molécules d'eau physisorbées ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$).
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1598 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des liaisons OH.
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1354 cm^{-1} qui correspond aux anions carbonates inter lamellaires (CO_3^{2-}).
- Au bas nombre d'onde ($<800\text{ cm}^{-1}$) se manifestent les vibrations propres aux feuillets ou vibrations ν (M-O) et (O-M-O) du feuillet de l'HDL (M représente le métal divalent ou trivalent, ici Fe ou Mg).

- **Pour l’HDLcalciné**

L'analyse du spectre révèle quelques modifications observées après calcination notamment la diminution des intensités des certaines bandes de vibrations. Cette variation est due à la déshydratation et à la décarboxylation partielle ou totale de l'échantillon comme suit:

- Une diminution de l'intensité et on voit une large bande restante au voisinage de 3344 cm^{-1} qui est attribuée aux modes de vibrations de valence des groupements (OH^-) [70].
- Les bandes caractéristiques assignée à la vibration du carbonate inter lamellaire CO_3^{2-} perdent leur intensité après calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$ en raison de la destruction des couches après calcination[69].
- Les spectres dans le domaine $< 800\text{ cm}^{-1}$ montrent des pics de vibration caractérisant la formation des oxydes mixtes de type spinelle confirmés par la DRX[70].

III.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'énergie dispersive de rayons X (EDX)

La morphologie de surface du HDL et du HDL_C a été examinée par MEB. La figure III.4, montre la formation des petites particules agrégées de manière aléatoire, typiques des hydroxydes doubles lamellaires préparés par la méthode de co-précipitation. Les clichés du MEB du HDL et du HDL_C montrent certaines différences dans la morphologie de la surface, cette différence est due probablement aux compositions élémentaires et à l'effet du traitement thermique.

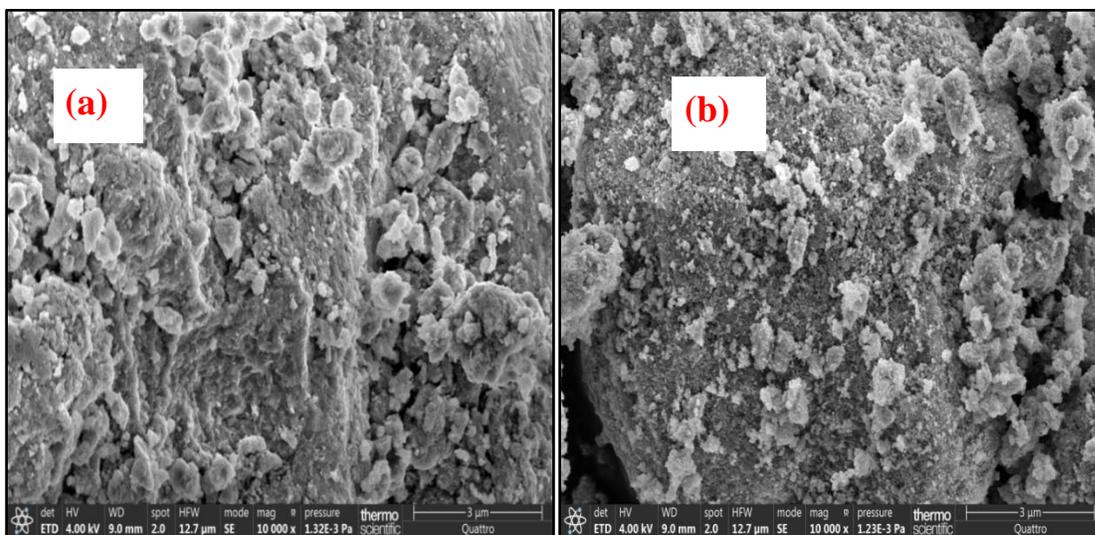


Figure III.4: les images MEB de: (a) HDL, (b) HDL_C

La phase $[\text{Mg Fe CO}_3]$ présente un mélange des particules sous forme de petits et de gros blocs sans aucune forme définie.

L'analyse EDX permet de mettre en évidence la présence des éléments de Fe, Mg et O. Les figures III.5 et III.6, présente les résultats des spectres obtenus à partir de l'analyse EDX du l'HDL et l'HDL_C, ont montré la présence de Mg, Fe, O, avec aucune présence de Cl qui été éliminé après plusieurs lavages. La présence de C et O peut être clairement attribuée à l'intercalation des carbonates CO₃²⁻ et à l'air.

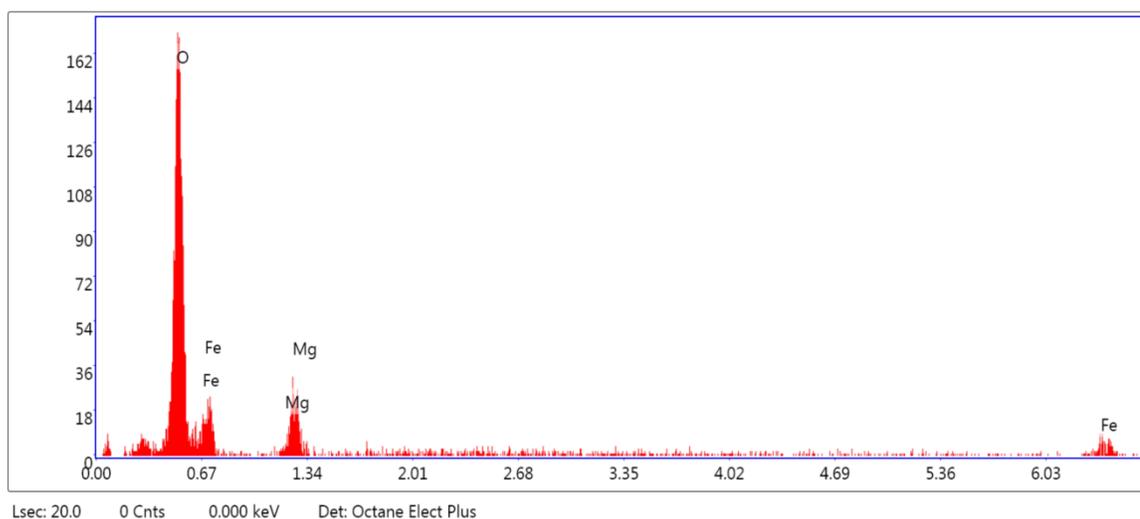


Figure III.5: Spectre des éléments présents sur la surface de l'HDL

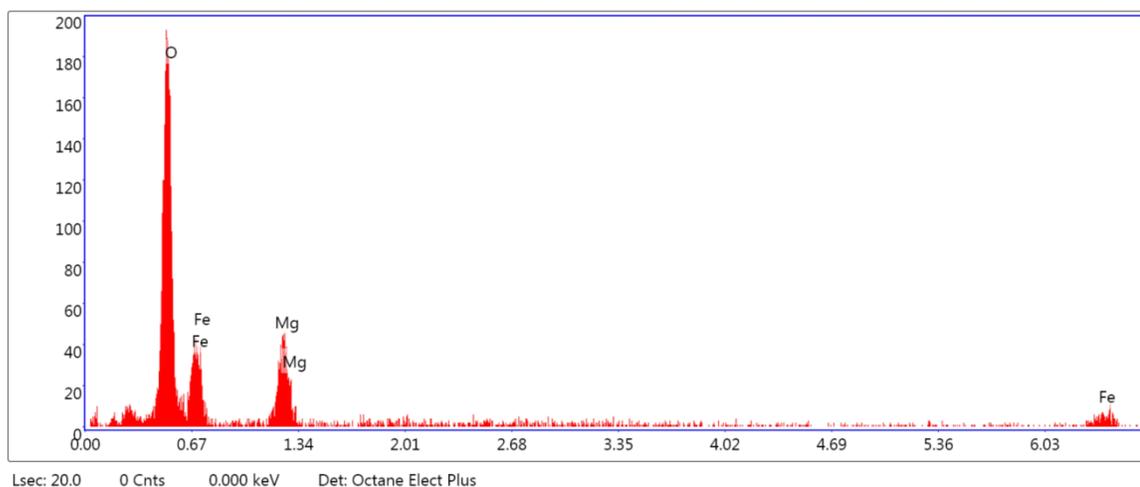


Figure III.6 : Spectre des éléments présents sur la surface de l'HDL_C

Les rapports des masses de O, Fe, Mg sont de : (80.05, 7.24 et 12.7) % respectivement pour l'HDL ; et sont de : (71.71 ,10.50, 17.79) % respectivement dans le cas de l'HDL_C (Tableau III.1). Le rapport Mg/Fe des deux échantillons a diminué en raison des lavages répétés.

Tableau III.1 : Composition élémentaire de l'analyse EDX pour le HDL et le HDL_c

Éléments / Rapport	HDL			HDL _c		
	Massique %	Atomique %	Mg/Fe	Massique %	Atomique %	Mg/Fe
O K	64.23	80.05	1.75	52.96	71.71	1.69
FeL	20.28	7.24		27.07	10.50	
MgK	15.49	12.70		19.97	17.79	

III.2. Choix du meilleur adsorbant

Pour tester nos deux adsorbants (HDL et HDL_c), nous avons utilisé une concentration initiale de RC de 75 mg/L à pH libre avec un rapport de 1 g/L à température ambiante pour un temps de 180 min.

La figure III.7 montre clairement que l'adsorbant calciné présente un taux d'élimination du RC sur HDL_c de 88% plus élevé à celui sur HDL 60%. Cette augmentation de l'affinité peut être expliquée par l'élimination des molécules d'eau et des anions compensateurs CO₃²⁻ qui occupent l'espace inter lamellaire et par l'augmentation de la surface spécifique.

En se basant sur ces résultats, la suite de notre étude se fera sur la phase calcinée HDL_c.

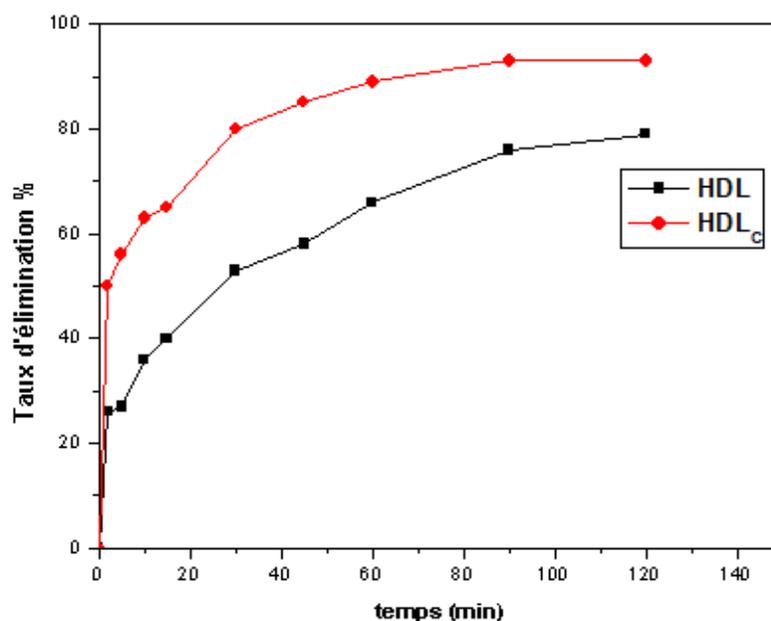


Figure III.7 : Test d'adsorption du RC sur les deux adsorbants.

III.3. Etude de l'adsorption du Rouge de Congo sur l'HDLc

Dans cette partie de notre travail, nous présenterons le comportement de HDLc synthétisés vis-à-vis de l'adsorption d'un colorant anionique : le Rouge de Congo.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude détaillée des effets de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption à savoir : la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant utilisé, et la température d'adsorption. Ensuite, nous sommes passé à l'étude de l'équilibre d'adsorption. Enfin, la régénération et l'estimation des cycles adsorption/désorption.

III.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption

III.3.1.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur HDLc à différentes concentrations de RC, il est essentiel de mesurer au préalable les cinétiques d'adsorption en fonction du temps.

La figure III.8 représente la variation de la capacité d'adsorption du colorant (RC) en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales.

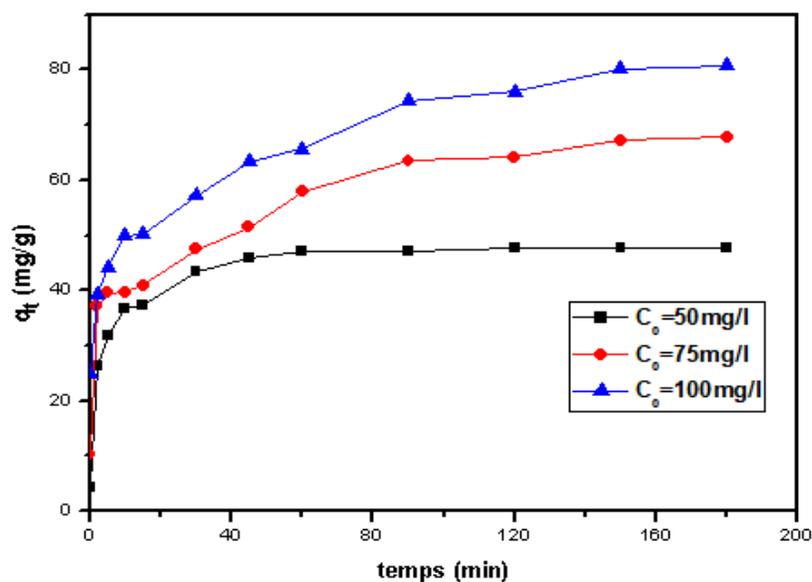


Figure III.8 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC par HDLc.

Les trois courbes présentent la même allure et montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du RC et du temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante qui correspond à un état d'équilibre [71].

Initialement, la capacité d'adsorption du colorant augmente rapidement en quelques minutes suite à la disponibilité des sites d'adsorption. Cependant au fur et à mesure, les sites de surface se saturent et la cinétique devienne plus lente puisque le colorant diffuse à travers les micropores de l'adsorbant pour occuper les sites d'adsorption profondes jusqu'à la saturation et donc l'équilibre est atteint.

A partir de ces courbes, nous avons enregistré que le temps d'équilibre dépend fortement de la concentration initiale du RC. En effet, pour la concentration de 50mg/L, l'équilibre est atteint après 60 min avec une capacité d'adsorption de 47.18 mg/g et un taux d'élimination de 93.5 %. Pour les deux autres concentrations, le temps d'équilibre a augmenté vers 150min et les capacités d'adsorptions sont de l'ordre de 67.45 mg/g (87%) et 80.32 mg/g (87%) respectivement pour 75 et 100 mg/L.

III.3.1.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption du RC sur l'HDLc trois modèles de la cinétique d'adsorption ont été appliqués : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire (modèle de Weber et Morris) et ceci dans le but de déterminer le modèle qui décrit le mécanisme de cette interaction.

La modélisation des données expérimentales est présentée sur le figure III.9 et le tableau III.2.

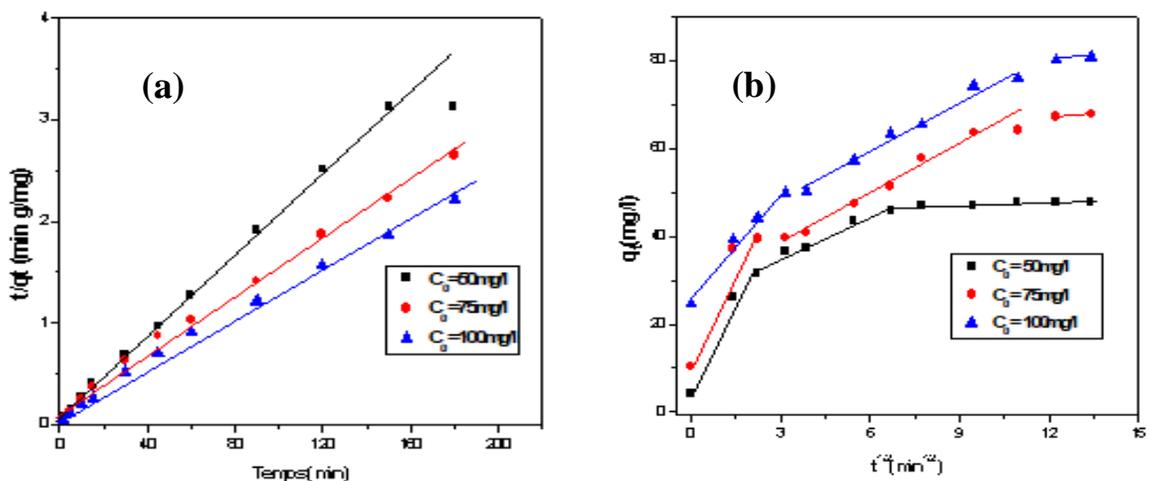


Figure III.9: Modèle cinétique du pseudo second ordre(a); diffusion intra-particulaire(b)

Tableau III.2. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de RC sur le HDL_C.

Modèle		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intraparticulaire		
C ₀ (mg/L)	q _{e.exp} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e.cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.min)	q _{e.cal} (mg/g)	R ²	k _d (mg/gmin ^{1/2})	C	R ²
50	47.79	0.026	15.79	0.9525	0.0035	53.13	0.9837	3.136	25.573	0.9675
75	67.75	0.022	38.47	0.9406	0.0019	69.30	0.9932	3.483	28.559	0.9659
100	80.79	0.023	46.52	0.9364	0.0017	82.30	0.9934	3.754	36.793	0.9727

A partir du tableau III.2, on remarque que les coefficients de corrélation R² pour la réaction d'ordre 2 sont proches de 1, et plus importants que ceux pour la cinétique d'ordre 1, et que les valeurs de la capacité d'adsorption q_{e, cal} pour tous les cas obtenus à partir de la réaction d'ordre 2 sont en accord avec les valeurs expérimentales, ce qui confirme également que le modèle d'ordre 2 est le meilleur à décrire la cinétique d'adsorption du RC sur les particules de HDL_C.

D'après la figure III.9, les courbes obtenues sont constituées de 03 tronçons :

- La première partie est due à la diffusion du RC à travers la solution à la surface externe de l'adsorbant (la couche limite de diffusion).
- Le second tronçon est linéaire et attribué à la diffusion intra-particulaire ou diffusion dans les pores.
- La troisième région correspond à un état d'équilibre : la diffusion dans les pores commence à ralentir conduisant à un maximum d'adsorption et une diminution de la concentration du soluté dans la solution.

Les coefficients de corrélations du second tronçon donnés dans le tableau III.2 confirment la diffusion du RC dans les pores (R² > 0.96). La pente de la droite caractérise la vitesse de la diffusion intra-particulaire k_d. L'ordonnée à l'origine donne l'épaisseur de la couche limite C. Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus la contribution de la diffusion externe dans l'étape limitant l'adsorption est grande. Les valeurs de C calculées sont élevées ce qui implique que l'adsorption de surface joue un rôle prédominant dans l'adsorption du RC sur l'HDL_C.

III.3.2. Effet de la masse

L'étude de l'influence de la masse de HDLc sur la capacité de dégradation de colorant RC, a été réalisée dans les mêmes conditions; (40mL de concentration 75mg/L, température ambiante, pH libre) avec la variation de la masse de l'adsorbant. La figure III.10 représente les résultats obtenus au cours de ces expériences.

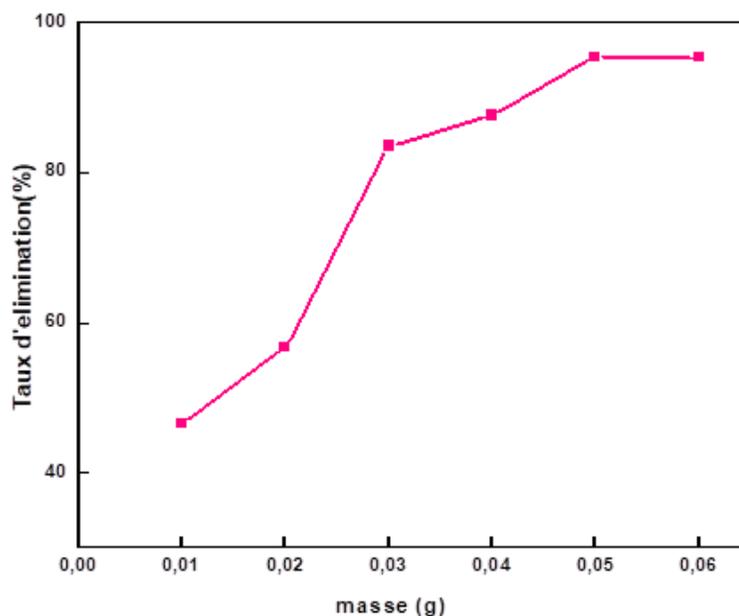


Figure III.10 : Effet de la masse du HDLc sur l'adsorption du RC

La figure III.10 montre une augmentation de taux d'élimination avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant [54].

Selon ces résultats, la masse optimale a été de 0,05g de l'adsorbant HDLc et peut éliminer le maximum de colorant avec un taux de 95%.

Ainsi, la masse d'adsorbant a été fixée à 0,05g pour la suite du travail.

III.3.3. Effet du pH

La Figure III.11 montre l'impact du pH initial sur la capacité d'adsorption du RC sur HDLc.

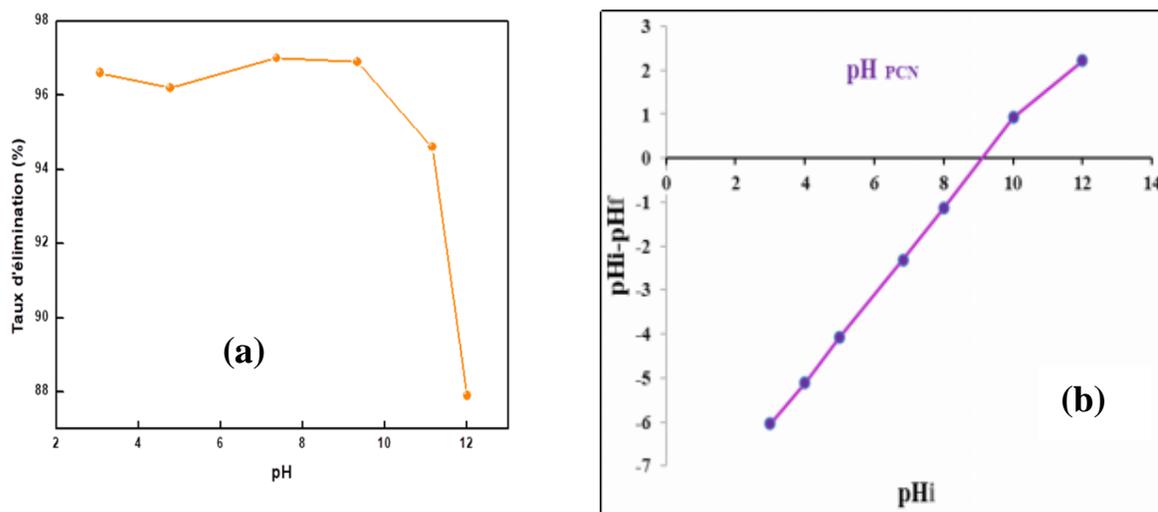


Figure III.11: Effet du pH sur le taux d'élimination de RC sur HDLc(a), et du pH_{PCN}(b)

En effet, d'après la figure III.11 on remarque que le taux d'élimination du RC est meilleur pour des pH inférieurs à 9.1 (pH_{PCN}) puisque la surface des HDLc est chargée positivement ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les anions du RC et la surface des HDLc. Par contre, dans les conditions de pH fortement basiques, la surface des HDLc est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du RC et la surface de notre adsorbant. Cela est traduit par une légère diminution du taux d'élimination du RC, qui est due principalement à une compétition entre les anions du RC et les groupements hydroxyde OH⁻ qui sont préférentiellement adsorbés [57].

Il convient de noter que même à un pH basique, la capacité d'adsorption de la HDLc est restée relativement élevée avec un rendement d'ordre 87,9%. Cela peut-être expliqué par la propriété « effet mémoire » des hydrotalcites calcinées dans la quel les molécules de colorant occupent l'espace interfeuille et la phase HDL est reconstruite à nouveau [55].

III.3.4. Effet de la température et l'étude thermodynamique

La figure III.12 montre que l'augmentation de la température de 20 à 50°C a un faible effet sur la capacité d'adsorption du colorant.

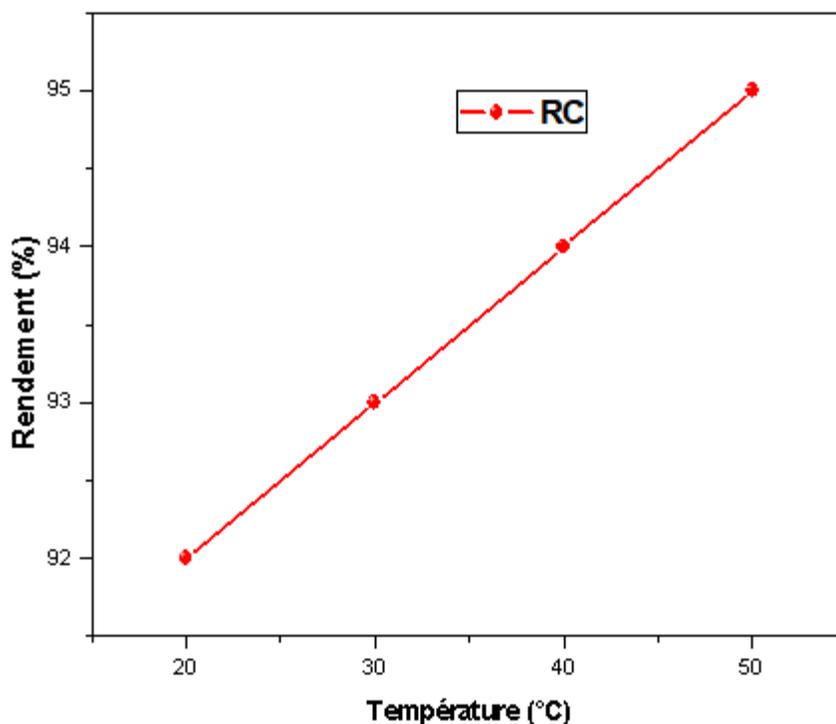


Figure III.12: Effet de la température sur le rendement du RC sur HDLc.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être estimées à partir du tracé du $\ln K_d = f(1/T)$, et dont les valeurs sont présentées dans le tableau III.12 et qui expliquent le mécanisme du processus d'adsorption du colorant par HDLc.

Tableau III.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC sur l'HDLc.

Paramètre Thermodynamique	Température (K)			
	293	303	313	323
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-6.306	-7.378	-8.176	-8.980
ΔS° (kJ.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	0.070			
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	-14.325			
R^2	0.9251			

D'après les résultats du tableau III.3 nous constatons que les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du colorant RC sur l'HDL_c est spontanée. De plus, la nature exothermique du processus est confirmée par la valeur négative de l'enthalpie [72].

III.4. Etude d'isotherme d'adsorption du RC

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption joue un rôle important dans la détermination de la capacité d'adsorption ainsi que le type d'adsorption. La Figure III.13 montre la variation de la quantité adsorbée du colorant RC sur l'HDL (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

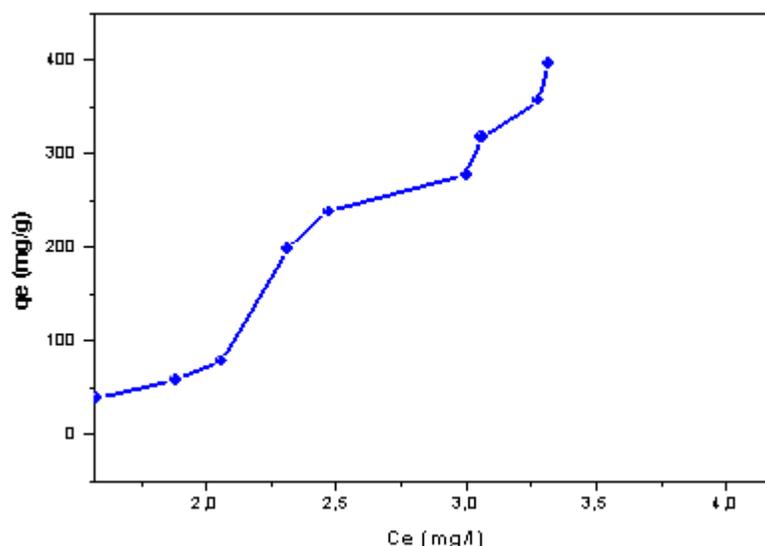


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du RC

La courbe montre que l'isotherme d'adsorption est de **type H** selon la classification de **Giles et al.** La forme H des isothermes d'adsorption établit que la courbe ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

La modélisation de notre isotherme a été vérifiée par cinq modèles ; Langmuir I et II, Freundlich, Elovich et Temkin. Les deux modèles illustratifs sont illustrés dans la figure III.14 et les résultats des régressions linéaires des modèles testés sont résumés dans le tableau III.4.

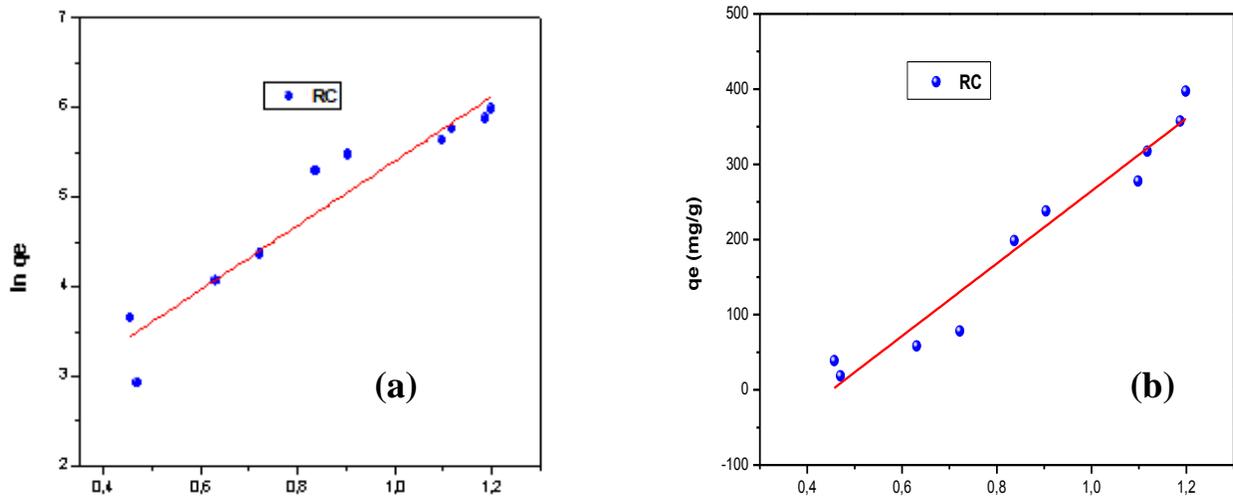


Figure III.14 : Linéarisation du modèle de Freundlich (a); Temkin (b), pour le RC

Tableaux III.4 : Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption étudiés.

Langmuir I		Langmuir II		Freundlich			
R ²	q _{e.exp} (mg/g)	R ²	q _{e.exp} (mg/g)	R ²	K _F	1/n _F	n _F
0.6724	397.34	0.5327	397.34	0.9081	6.09	0.23	4.347
Elovich				Temkin			
R ²	q _{e.exp} (mg/g)	q _m (mg/g)	K _E (L/mg)	R ²	B ₁ (J/mol)	K _T (L/mg)	
0.8246	397.34	192.30	0.468	0.9496	482.35	2.268	

À partir des résultats obtenus dans le tableau III.4, certaines conclusions peuvent être tirées :

- Pour les deux modèles Langmuir I, langmuir II, et celui d'Elovich les résultats montrent que la valeur du coefficient de corrélation R² est faible (0.53-0.82), donc ces modèles ne valident pas notre isotherme.
- L'application du modèle de Freundlich permet d'obtenir une représentation linéaire des points expérimentaux avec un coefficient de corrélation égale à 0.90 et une valeur de la constante n_F égale à 4.347 et supérieure à 1, l'adsorption est quantitativement plus importante

- Concernant le modèle de Temkin on a la valeur de coefficient de corrélation R^2 proche à l'unité 1, ce qui exprime que ce modèle est favorable.

III.5. Procédé de régénération

L'étude de la régénération de l'adsorbant a été réalisée dans les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption du RC dans les conditions suivantes:

- La concentration initiale du colorant ; $C_0=75\text{mg/L}$
- pH libre égale à 7,24
- La masse de l'HDLc ; $m=0,125\text{g}$
- Le volume de la solution; $V= 100\text{mL}$

L'éthanol a été utilisé dans le lavage après l'adsorption pour l'extraire de RC adsorbée sur l'adsorbant (HDLc). L'adsorption-désorption du colorant RC a été réalisées pendant quatre cycles comme le montre la figure III.15.

D'après ces résultats, il est clair qu'après deux cycles le HDLc est efficace pour l'adsorption de RC. La diminution progressive de l'adsorption après le troisième et les derniers cycles peut être expliquée par la perte de la masse d'adsorbant après chaque lavage.

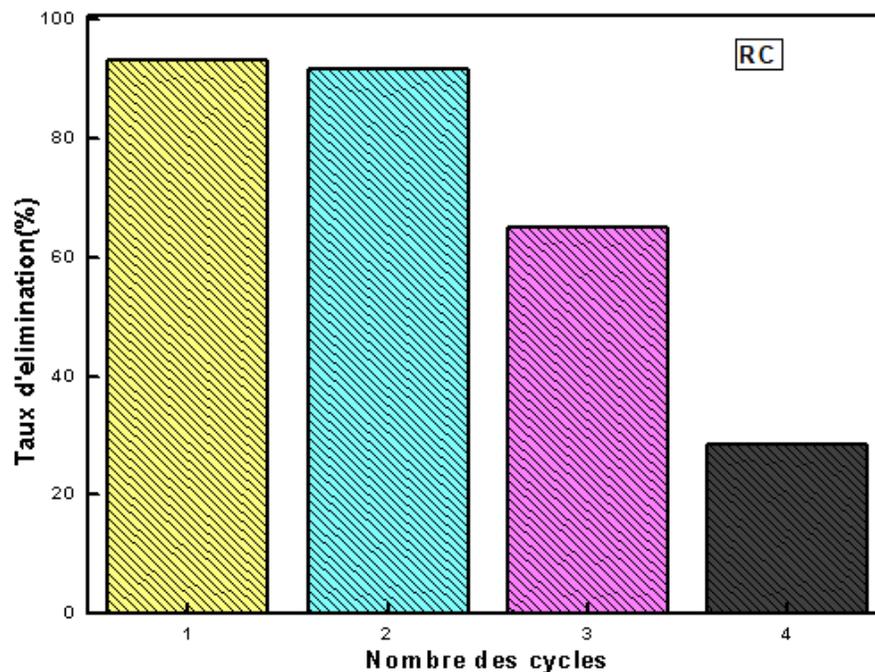


Figure III.15 : Taux d'élimination d'adsorption en fonction de nombre des cycles.

III.6. Etude préliminaire de la dégradation de BM par les procédés photocatalytique

III.6.1. Procédé de photocatalyse solaire

- Effet du pH de la solution

La figure III.16 présente la dégradation photocatalytique de BM par la photocatalyse solaire dans deux milieux différents (milieu acide pH=3 et milieu libre pH=7.04), a été réalisée dans les conditions suivantes ($C=10$ mg/L, rapport de 1g/L) à l'obscurité jusqu'à un temps d'équilibre de 1h.

D'après ces résultats nous pouvons constater une faible adsorption à l'obscurité dans les deux milieux pour l'HDL et l'HDL_C, mais en présence du rayonnement solaire (photocatalyse) on remarque une diminution de la concentration de BM. Un taux de 25.96 % a été dégradé pendant 90 min pour l'HDL et 32.21% pour l'HDL_C dans le milieu acide et aussi une faible dégradation dans le milieu libre environ de 16.8% pour l'HDL et 24.8% pour l'HDL_C. Cela confirme que la dégradation de BM par photocatalyse solaire est significative.

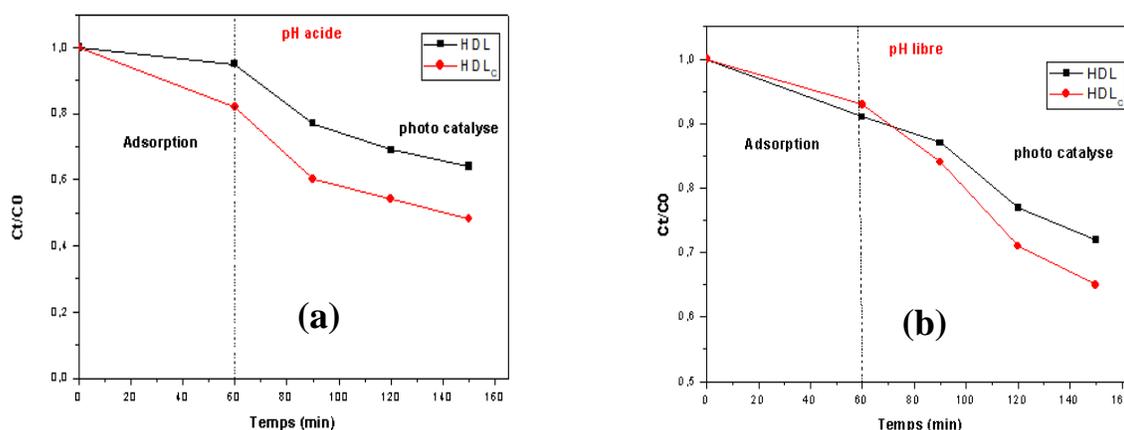


Figure III.16 : Couplage adsorption/photocatalyse solaire pour la dégradation du BM par l'HDL et l'HDL_C dans un milieu acide(a),et libre (b).

III.6.2. Procédé de photo Fenton

- Effet du pH de la solution

Avant de réaliser la dégradation de BM par le procédé Photo-Fenton, une étude d'adsorption du BM sur l'HDL et l'HDLc a été réalisée dans les conditions suivantes ($C=10$ mg/L, $pH=3$ et $pH=7.31$, rapport de 1g/L) à l'obscurité jusqu'à un temps d'équilibre de 1h. L'étape de la dégradation photocatalytique débute après l'ajoute de 1ml de H_2O_2 sous l'effet des rayons solaire qui appelé procède photo-Fenton

La figure III.17 présente l'évolution temporelle de la concentration réduite (C_t/C_0) de BM en fonction du temps pour le procédé d'adsorption à l'obscurité suivie du procédé Photo-Fenton pour l'HDL et l'HDLc.

Pendant l'étape d'adsorption nous observons un rendement d'élimination faible pour l'HDL (0.68 %) et pour l'HDLc il n'y a pas d'adsorption. Durant l'étape de la dégradation photocatalytique, une décoloration incomplète du BM a été observée pendant le temps de 120 min pour les deux matériaux. Cependant la dégradation était rapide pour l'HDLc avec un meilleur rendement de dégradation dans le milieu acide (70.74% pour l'HDL et 72.68% pour l'HDLc), ce phénomène peut être expliqué par la production des radicaux $OH\cdot$ sous l'effet de l'activation soleil.

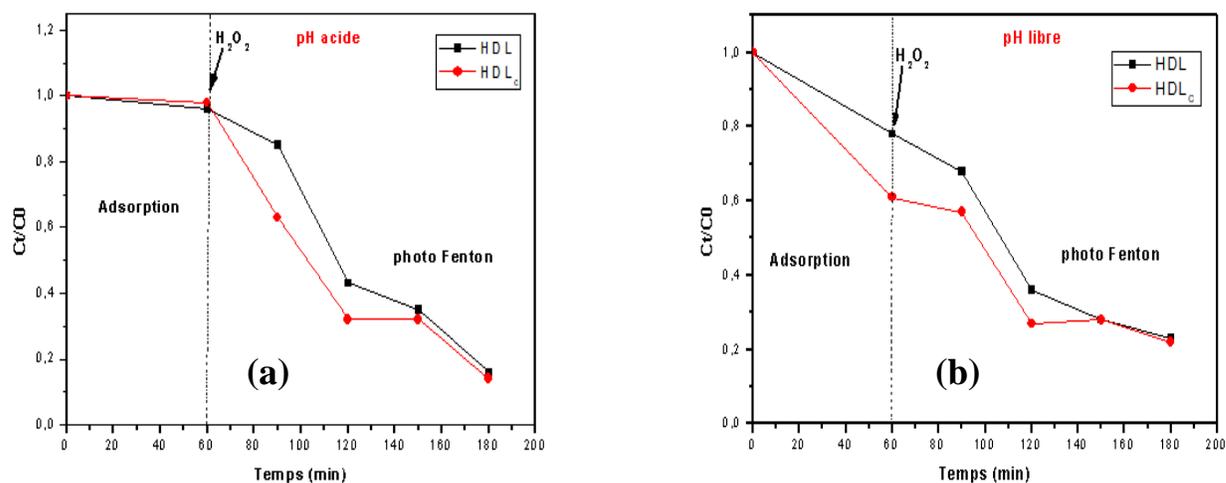
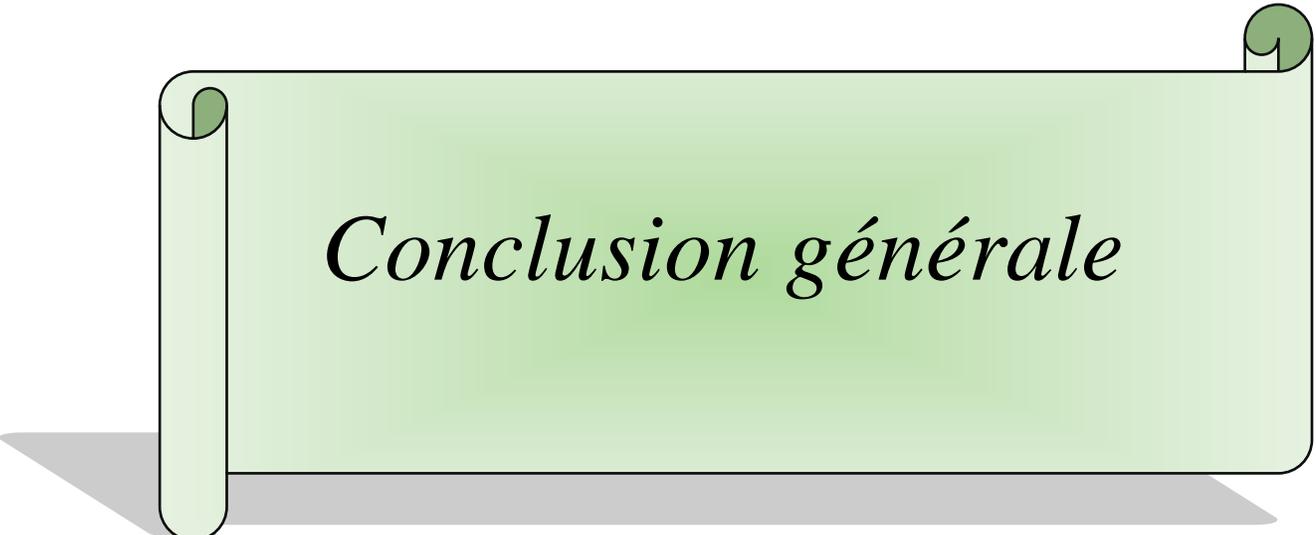


Figure III. 17 : Couplage adsorption/photo Fenton hétérogène pour la dégradation du BM par l'HDL et l'HDLc dans un milieu acide(a) et libre (b).

Tableaux III.5 : Etude comparative entre les deux procédés (Photo-Fenton / photocatalyse solaire)

Matériau Procédé		HDL		HDLc	
		Photo-Fenton	Photocatalyse	Photo-Fenton	Photocatalyse
Rendement%	pH acide	70.74	25.96	72.68	32.21
	pH libre	59.06	16.8	50.80	24.80

Le tableau III.5 montre que la dégradation de BM par le procédé d'oxydation photo Fenton présente le meilleur rendement de dégradation (73%) à pH acide avec HDLc.



Conclusion générale

Le présent travail avait deux objectifs principaux :

- Le premier a été la synthèse des hydroxydes double lamellaires (HDL), par la méthode de coprécipitation
- Le second a porté sur une étude d'élimination d'un colorant anionique (RC) sur (HDLs) par adsorption en phase aqueuse en mode batch, ainsi que l'étude de la dégradation photocatalyse d'un colorant cationique (BM) par deux procédés (Photo-Fenton et la photocatalyse solaire).

Les résultats obtenus peuvent être résumés en trois grandes parties :

1- Caractérisations physico-chimique

- ✓ L'adsorbant choisi est le hydroxydes double lamellaire calciné (HDLc). La synthèse de ces HDLc a été réalisée par la méthode coprécipitation a pH constant, et le traitement thermique de ces matériaux était fait à 500°C, pour la formation des oxydes mixte.
- ✓ L'analyse DRX, confirme la présence des trois pics de base caractéristique pour les phases hydrotalcites.
- ✓ Les images MEB montrent que les deux adsorbants (HDL; HDLc) ont une surface hétérogène.

2-Procédé d'adsorption de Rouge de Congo

- ✓ La capacité d'adsorption du Rouge de Congo sur l'HDLc est influencée par l'augmentation de la concentration initial de colorant, de la masse d'adsorbant et la diminution du pH de la solution.
- ✓ La cinétique d'adsorption a été du pseudo second ordre.
- ✓ La modalisation de la cinétique d'adsorption a montré que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitant dans les conductions étudiées.
- ✓ L'études thermodynamique qu'a montré que l'adsorption du RC sur HDLc est un phénomène spontané endothermique et de nature physique.
- ✓ L'isotherme d'adsorption de RC sur l'HDLc est de type H, avec la capacité maximale de 400mg/g.
- ✓ La modalisation de l'isotherme de d'adsorption a été de manière satisfaisante, par le modèle de Temkin dans la gamme des concentration étudiés de RC sur HDLs
- ✓ La régénération de HDLc par lavage avec l'éthanol a été réalisé en 4 cycle.

3- Dégradation photo catalytique du Bleu de Métylène

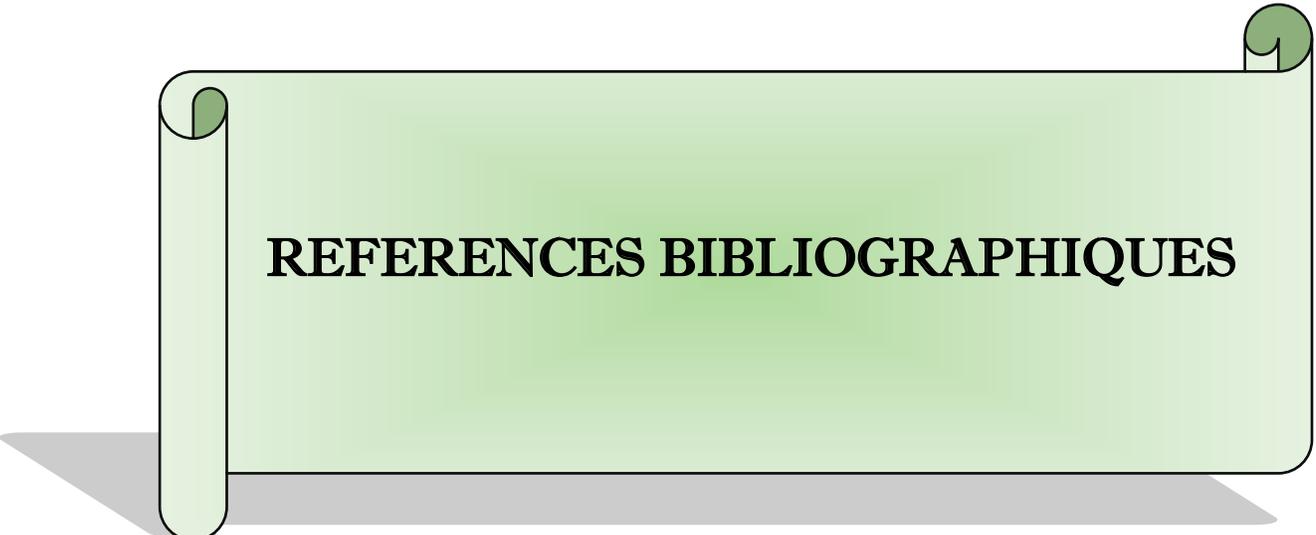
La dégradation photo catalytique du BM a été réalisé par deux procédés d'oxydation avancée procédés (Photo-Fenton / photocatalyse solaire) à différente pH de la solution (acide et libre) par deux catalyseur (HDL et HDLc).

La dégradation du BM par le procédé d'oxydation photo Fenton présente le meilleur rendement de dégradation (73%) a pH acide avec HDLc.

Perspectives

Comme perspectives à la continuité de ce travail, nous proposons :

- La caractérisation des matériaux préparés par d'autre technique (BET,FRX, XPS)
- Etudier l'adsorption du RC en mode dynamique.
- Tester l'adsorbant pour d'autre polluants(métaux lourds, produits pharmaceutiques et le phénol), et pour le traitement réel de l'industrie textile.
- Etudier la régénération de l'adsorbant utilisé par les procédés d'oxydation avancée.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Zidouri, O. *Valorisation d'une molécule issue de la biomasse algérienne (furfural). Préparation et caractérisation d'HDL à base de Ni/Al*, mémoire de Master, Université d'Ain Temouchent, 2017.
- [2] Houacine, N. *Etude des paramètres et conditions de préparation des hydrotalcites*, mémoire de Master, Université Tizi-ouzou, 2016.
- [3] Ouahab, F. Bahmi A. *Application biologique d'un matériau hybride*, mémoire de Master, Université Adrar, 2020.
- [4] Harizi, Intissar. *Synthèse et Caractérisation des Matériaux à Base de Zéolithe et D'hydroxydes Doubles Lamellaires: Application à L'élimination des Colorants*, thèses de Doctorat, Université de SETIF-1, 2020.
- [5] Arab, L. *Propriétés physico-chimique et catalytiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dopés à l'or. Application par l'oxydation du CO*, thèse de Doctorat, Université de Setif-1, 2017.
- [6] Dib, N. *Préparation et caractérisation des HDLs. Application en catalyse d'oxydation*, mémoire de Master, Université de Tlemsen, 2017.
- [7] Bouziane, L. Meliani, K. *Synthèse et Caractérisation Structurale des Hydrotalcites Appliqués à la Réaction de Knoevenagel*, mémoire de Master, Université de Tizi-ouzou, 2017.
- [8] Harouche, Y. Thanina, T. *Caractérisation et Etude Cinétique d'Adsorption d'Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL*, mémoire de Master, Université de Tizi-ouzou, 2017.
- [9] Louni, A. Ammi, M. *Synthèse et caractérisation des matériaux HDL à différents rapports molaires et leurs applications dans l'élimination des polluants*, mémoire de Master, Université Bouira 2018.
- [10] Ben Mansour, H et al. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2011, 24, 209-238.
- [11] Merzoug, N. *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique*, mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, 2014.
- [12] Errais, E. *Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques*, thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.

- [13] Saidi., F, Z. *Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé*, mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen ,2013.
- [14] Guealia, N.Talbi,H.*Dégradation de colorant Fuchsine basique par les procédés Fenton et électro-Fenton*, mémoire de Master Université de Bouira,2017.
- [15] Mohdeb, I. *Etude de la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton*, mémoire de Master, Université de Jijel, 2020.
- [16] Zeghache, H.*Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux« charbonactif»*, thèse de Doctorat, Université Oum-El-Bouaghi, 2019.
- [17] Sekirifa, M.L. *Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux*, Thèse de Doctorat, Université, Annaba, 2013.
- [18] Aksas, H. *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*, Thèse de Doctorat, Université deBoumerdes, 2013.
- [19] Chouat M. laboubi F. *Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif*,mémoire de Master, Université Biskra, 2013.
- [20] Bouazza, F.*Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose*, thèse de Doctorat, Université de TLEMCCEN, 2019.
- [21] Amourache-Benmaazouz, M.*Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, Claviceps purpura hébergé par Elytrigia repens L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études*, thèse de doctorat, Université de Guelma, 2019
- [22] Lagergen, S.About the theory of so-called adsorption of solid substance,*Handlinger*, 1998,16 ,1-39.
- [23] Y.S. Ho, G.Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 1999,34,451-465.
- [24] Weber, J, R. et al. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 1963, 89, 31-59
- [25] Gurses, A.et al. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131, 217-228.
- [26] Norseth, T.The coarcrogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*,1981 40, 121-130.

- [27] Moulay-Rachid BABAA. *Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.
- [28] Weber Jr, W. J. et al. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effect on contaminant fate and transport. *Water research*, 1991, 25, 499-528.
- [29] Benselka-Hadj Abdelkader, N. et al. Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 169, 2011, 231-238.
- [30] BEKKOUCHE, S. *Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons*. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [31] HADJ SALAH, N. *Etude 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.
- [32] KAVITHA, D., Namasivayam, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1), 14-21.
- [33] Boukhamkhem, 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.
- [34] Rangabhashiyam, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 2014, 398-414.
- [35] Zheng, H. et al. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 2009, 141-147
- [36] Zhao, B. et al. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 176, 2010, 569-574.
- [37] Zaviska, F. et al. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue Des Sciences de L'eau*, 2009, 22(4),
- [38] Tiya Djowe, A. *Adsorbants et catalyseurs à base d'argile préparés par voie plasma chimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles*, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, 2014.

- [39] Guealia, N.Talbi, H.*Dégradation de colorant Fuchsine basique par les procédés Fenton et électro- Fenton*,mémoire de Master, Université de Bouira,2017.
- [40] Vaysse, C.*Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylates intercalés*, thèse de Doctorat.Universite Bordeaux, 2001.
- [41] Azri, N.*Détermination des paramètres cinétiques de déshydratation de la boehmite*,Université de Msila,2013.
- [42] Ayawei, N., Angaye, S. S., &Wankasi, D. (2017). Mg/Fe layered double hydroxide as a novel adsorbent for the removal of Congo red. *International Journal of Applied*, 7(2).
- [43]Bekakra,Kh.Boutayb, K.*Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif*,mémoire de Master, UniversitéEl Oued,2017.
- [44]Guenifi,S. *Etude de l'adsorption d'un colorant cationique -Bleu de Méthylène sur - l'argile*,mémoire de Master, université 8 Mai 1945 Guelma,2017.
<http://dspace.univ-guelma.dz:8080/xmlui/handle/123456789/4688>
- [45]HALFAOUI, R, S.*Synthèse des Composites à base d'argile et application à la décontamination des colorants*,mémoire de Master, Universitéde Tlemcen,2021.
- [46] Ghemit, R., Boutahala, M., &Kahoul, A. (2018). *Removal of diclofenac from water with calcined ZnAlFe-CO 3 layered double hydroxides: effect of contact time, concentration, pH and temperature*, mémoire de Master, Université de Constantine,2005.
- [47] Boufassa, S.*Nanocomposites à base de système polymères / Renfort de structure lamellaire: Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux*, mémoire de Master, Universitéde SETIF-1,2015.
- [48]Djebbar K.E.*Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu deMéthylène et Rouge Congo) en solution aqueuse*, mémoire de Master,Universitede Constantine,2005.
- [49] Kone, M.*Cinetique d'elimination du bleu de methylene (BM) par échange ionique*, mémoire de Master,UniversitéAnnaba,2018.
- [50] Ait Salem, D.*Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel*.Mémoire de master, université deTizi-ouzou,2018.
- [51] Dulova, N et al. Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes. *Environmental Technology*, 32(4), 439–446,2011.

- [52] Garrido-Ramírez E.G et al. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. *Applied Clay Science*,2010,47 :182-192 ,2010.
- [53] Banić, N et al. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*,2011,107(3-4), 363–371.
- [54] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical engineering journal*, 148(2-3), 354-364.
- [55] Smail, Kh.Élimination d'un polluant par un hydroxyde double lamellaire en solution aqueuse. Mémoire de Master,Université de Mostaganem,2018.
- [56] Manaa, Z. *Élimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène*, thèse de Doctorat,Université Setif-1,2020.
- [57] Harizi, I., Chebli, D., Bouguettoucha, A., Rohani, S., & Amrane, A. (2019). A new Mg–Al–Cu–Fe-LDH composite to enhance the adsorption of acid red 66 dye: characterization, kinetics and isotherm analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 5245-5261.
- [58] Morin-Crini, N., Crini, G., & Roy, L. (2017). *Eaux industrielles contaminées*. Presses universitaires de Franche-Comté.
- [59] Bahnes, M.Larbi.M.*Etude de la régénération d'un charbon actif chargé en colorant synthétique*, mémoire de Master, Université de Mostaganem,2022.
- [60] 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).
- [61] Zeghache, H. *Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif»*,thèse de Doctorat, Université Oum-El-Bouaghi, 2019.
- [62] Bouchemal, N. *Préparation et caractérisation de charbons actifs et leurs utilisations dans la dépollution de l'eau et comme support en chromatographie*,thèse de Doctorat, Université de Houari Boumediene, 2012.
- [63] Choualeb,N.Bouaziz,K.*Etude de la régénération de charbon actif préparé à partir de la biomasse* ,mémoire de Master, Université de Jijel,2021.
- [64] Benaddi, H.*Synthèse et caractérisation des nanocomposite à base de poly(styrene) et des hydroxyde double lamellaire (HDL)*, thèse de Doctorat université de Setif-1.

- [65] Boufenchouche, R. *Etude de la séparation du méthyle orange par adsorption sur l'hydroxyde double lamellaire et par catalyse homogène*, mémoire de Master, Université de Jijel, 2021.
- [66] Y. You, H. Zhao. & Vance, G F. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Coll. Surf.A21*, (2002)217-226.
- [67] Thiebaut, J-M et al. Dehydration and dielectric permittivity measurements of a porous, inorganic material (13X zeolite) heated with microwave power. *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, 1988, 37, 114-120.
- [68] Fernández, J. M et al. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(11), 2507–
- [69] Manaa, Z. *Élimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène*, thèse de Doctorat, Université de Setif 1, 2020.
- [70] Lassoued, H. *Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires : Application à l'élimination des cations CO^{2+}* , mémoire de Master, Université El Oued, 2017.
- [71] Deniz, F. Saygideger, S. D. Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 2010, 262(1-3), 161–165.
- [72] Zhang, Z et al. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 2013, 42, 41–49.

Annex A

Tableau A.1 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact avec :

$C_0 = 75 \text{ mg/L}$; $V = 250 \text{ mL}$; $m = 0,25\text{g}$; $\text{pH}_{\text{libre}} = 7.98$

t (min)	0	2	5	10	15	30	45	60	90	120	150	180
ABS	3.43	2.005	1.883	1.871	1.813	1.463	1.250	0.912	0.610	0.577	0.416	0.386
qt (mg/l)	10.32	37.2	39.5	39.73	40.83	47.43	51.45	57.83	63.52	64.15	67.18	67.75
Rend (%)	/	19	25	33.3	33.9	43	51	54	65	68	73	74

Tableau A.2 : Effet de la masse avec $C_0 = 75 \text{ mg/L}$; $V = 40 \text{ mL}$; $\text{pH}_{\text{libre}} = 7.64$

Masse (g)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
ABS	1.830	1.482	0.562	0.419	0.151	0.155
Rend (%)	46	56	83	87	95.5	95.4

Tableau A.3 : Effet du pH avec $C_0 = 75 \text{ mg/L}$; $V = 40 \text{ mL}$; $m = 0,05 \text{ g}$

pH	3.06	4.76	7.36	9.33	11,15	12
ABS	0.116	0.128	0.105	0.103	0.183	0.412
Rend (%)	96.6	96.2	96.9	96.9	94.6	87.9

Tableau A.4 : Effet de la température avec $C_0 = 75 \text{ mg/L}$; $V = 40 \text{ mL}$; $m = 0,05 \text{ g}$; $\text{pH}_{\text{libre}} = 7.20$

Température (°C)	20	30	40	50
ABS	0.279	0.203	0.166	0.137
Rend (%)	92	93	94	95

Tableau A.5 : Isotherme d'adsorption avec $V = 40 \text{ mL}$; $m = 0,05 \text{ g}$; $\text{pH}_{\text{libre}} = 7.38$

$C_0(\text{mg/l})$	25	50	75	100	250	300	350	400	450	500
ABS	0.087	0.086	0.102	0.112	0.125	0.134	0.162	0.165	0.177	0.179
$q_e (\text{mg/l})$	18.72	38.73	58.49	78.35	198.52	238.02	277.6	317.55	357.37	397.34

Tableau A.7 : Effet du pH sur la réaction Photo-Fentonavec $\text{pH}=3.46$ $[\text{BM}]=10\text{mg/L}$,
 $\text{H}_2\text{O}_2=1 \text{ mL}$, $m_{\text{HDL}}= 0,04 \text{ g}$

$C_0(\text{mg/l})$	25	50	75	100	250	300	350	400	450	500
ABS	0.087	0.086	0.102	0.112	0.125	0.134	0.162	0.165	0.177	0.179
$q_e (\text{mg/l})$	18.72	38.73	58.49	78.35	198.52	238.02	277.6	317.55	357.37	397.34

Tableau A.7 : Effet du pH sur la réaction Photo-Fentonavec $\text{pH}=3.46$ $[\text{BM}]=10\text{mg/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1$
 mL , $m_{\text{HDL}}= 0,04 \text{ g}$

	HDL				HDLc			
t(min)	30	60	90	120	30	60	90	120
R%	9.69	46.79	53.89	70.74	30.42	58.85	56.90	72.68

Tableau A.8 : Effet du pH sur la réaction Photo-Fentonavec $\text{pH}=7.31$; $[\text{BM}]=10\text{mg/L}$,
 $\text{H}_2\text{O}_2=1 \text{ mL}$; $m_{\text{HDL}}= 0,04 \text{ g}$

	HDL				HDLc			
t(min)	30	60	90	120	30	60	90	120
R%	10.23	44.53	53.11	59.06	4.26	44.37	43.25	50.80

Tableau A.9 : Effet du pH sur la réaction Photocatalyse avec pH=3 ; [BM]=10mg/L ;

$m_{\text{HDL}} = 0,04 \text{ g}$

	HDL			HDLc		
t(min)	30	60	90	30	60	90
R%	15.23	22.1 1	25.96	20.5	26.54	32.21

Tableau A.10 : Effet du pH sur la réaction Photocatalyse avec pH=7.04 ; [BM]=10mg/L ;

$m_{\text{HDL}} = 0,04 \text{ g}$

	HDL			HDLc		
t(min)	30	60	90	30	60	90
R%	2.93	12.3 4	16.8	8.20	19.27	24.8

Annex B

$2\theta(^{\circ})$	hkl	I(%)	$d_{hkl} (A^{\circ})$
11.66	003	100	7.58
23.48	006	79	3.78
34.56	009	53	2.59
39.20	015	30	2.29
46.30	018	32	1.95
60.80	110	69	1.52
62.12	113	62	1.49
66.12	116	18	1.44
72.18	202	13	1.30
75.08	205	17	1.26