

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

KERMIA NACIRA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie de l'environnement

**Synthèse et caractérisation de matériaux
Zn-Al/Hydroxydes Doubles lamellaires et leurs
application dans l'élimination d'un colorant**

Evaluer le 30 /09 / 2021

Devant le jury:

ZIANI	Salima	MCA	UAMOB	Examineur
MOKHTARI	Salim	MAA	UAMOB	Examineur
AOUDJIT	Farid	MCA	UAMOB	Encadrant
AOUDJIT	Lamine	MRA	UDES	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué de m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent.

Je tiens à remercier Mr Farid AOUDJIT pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées, pour sa disponibilité et pour m'avoir motivé et soutenu, et permis de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions.

Aussi, un grand merci pour tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont tant appris. Spécialement à Mr Hakim LOUNICI, Mme HANAFI

Je tiens également à remercier tous les membres de jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce modeste travail.

J'exprime également ma gratitude à tous les membres du laboratoire d'avoir fait plus que leurs travaux et pour leur accueil chaleureux pendant la période du stage.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues de la section Génie des procédés

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

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

CHAPITRE I Pollution de l'eau

Introduction	1
I. 1. Définition de la pollution de l'eau.....	3
I. 2. Différents types de pollution de l'eau.....	3
I. 3. Pollution de l'eau par les colorants.....	4
I. 3.1. Définition des colorants.....	4
I. 3.2. Classification des colorants.....	5
I. 3.2.1 Classification chimique des colorants.....	6
I. 3.2.2 Classification tinctoriale des colorants.....	7
I. 3.3. Utilisation et application des colorants	9
I. 3.4. Impacts des colorants sur l'environnement	9
I. 3.4. Traitement des effluents contaminés par les colorants.....	10
I.3.4.1. Méthodes physiques.....	10
I.3.4.1.1. Adsorption.....	10
I.3.4.1.2. Filtration membranaire.....	10
I.3.4.1.3. Coagulation/floculation	10
I.3.4.2. Méthodes chimiques.....	11
I.3.4.3. Méthodes biologiques.....	12

CHAPITRE II Les procédés d'oxydation avancés (POA)

Introduction	13
II .1. Définition	13
II .2. Réactivité du radical OH.....	15
II .3. Différents types de Procédés d'oxydations avancées.....	16
II .4.3.1. POA en phase homogène	16
II.3.1.1. Photolyse H ₂ O ₂ /UV.....	16

II.3.1.2. Ozonation	17
II.3.1.3. Procédés Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	17
II.3.1.4. Procédés Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	17
II .3.2. POA en phase hétérogène.....	18
II .3.2.1. Photocatalyse hétérogène.....	18
II .3.2.2. Photo-Fenton hétérogène.....	18
II.4. Photocatalyse hétérogène.....	18
II.4.1 Définition de la photocatalyse hétérogène.....	21
II.4.2 Principes de la photocatalyse hétérogène	21
II.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	23
Influence de la concentration initiale en polluant.....	23
Influence de la masse (dose) de photocatalyser.....	23
Influence de l'intensité lumineuse.....	23
Influence du pH	23
II .4.4 Cinétique de la photocatalyse hétérogène.....	23
I .4.5 Applications de la photocatalyse.....	24
I .4.6 Avantage de la photocatalyse.....	25

CHAPITRE III : Hydroxydes Doubles lamellaires

Introduction	26
III. 2. Structures et compositions des HDL.....	26
III.2.1 Feuillet.....	28
III.2.2. Espace interlamellaire.....	29
III.3. Méthodes de préparation des HDL.....	30
III.3.1. Méthodes de Co précipitation.....	30
III.3.2. Autres méthodes de synthèse.....	30
III.4. Propriétés des HDL.....	31
III.4.1. Échange anionique et intercalation.....	31
III.4.2. Décomposition thermique et reconstruction par « effet mémoire ».....	32
III.5. Applications des HDL.....	33

CHAPITRE V Synthèse et caractérisation des matériaux HDL

V.1. Protocole expérimental de synthèse de matériaux HDL.....	35
V.2. Caractérisation physico chimique de matériaux HDL.....	36
V.2.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	36
V.2.2. Diffraction des rayons X.....	39

CHAPITRE IV Dégradation photo catalytique de polluant

IV.1. Polluant étudié.....	40
IV.2. Protocole expérimental du photocatalyse hétérogène.....	41
IV.3. Optimisation des paramètres opératoire.....	41
IV.3.1. Influence de la masse d'adsorbant.....	41
IV.3.2. Influence de la concentration initiale en polluant.....	42
IV.3.3. Influence de PH de la solution sur l'adsorption.....	43
IV.4. Cinétique de dégradation.....	44
IV.4.1. Cinétique de Langmuir Hinshelwood.....	44
Conclusion général	47
Référence bibliographiques	49
Résumé	

Liste des figures

Figure II.1 Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique	22
Figure III.1 Structure des feuillets HDL _s	27
Figure V.1 L'addition des deux solutions	31
Figure V.2 Spectres FTIR de matériaux : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL – C	35
Figure V.3 DRX de matériaux : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL – C	37
Figure IV.1 Effet de la masse de photocatalyseur sur la photodegradation de rouge ponceau par Zn Al HDL -C	39
Figure IV.2 Effet de la concentration initiale sur la photo dégradation de rouge ponceau par Zn Al HDL -C	42
Figure IV.3 Effet du pH de la solution sur la photodegradation de rouge ponceau par Zn Al HDL -C	43
Figure IV.4 Cinétique de Langmuir Hinshelwood du rouge ponceux Pour différentes concentrations	44

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	4
Tableau I.2 Regroupe les colorants selon les deux types de classification	6
Tableau II.1 Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau. (PH = 0, T = 25°C)	16
Tableau III.1 Composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques	28
Tableau IV.1 Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de Demi-vie $t_{1/2}$ de la photo dégradation du rouge ponceux	46

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [1].

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,) ou agricole (pesticides, engrais,) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les sources de pollution sont nombreuses et le nombre de contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cesse d'augmenter. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc et le plomb, les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées acides, les retombées radioactives.

Ces différents types de polluants et leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel. [2]

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. [3].

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés

à la dépollution de ces polluants biocides [3]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non- conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage [4].

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés ; la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. [3]. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires en raison de leur structure particulière. 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 du présent travail est d'apporter une contribution dans le domaine de l'élaboration, la caractérisation de matériaux hydroxydes double lamellaires (HDL) à base de métaux de transition et leur application pour la purification des eaux polluées.

Notre travail s'articule en deux parties :

Une partie théorique qui est consacré aux rappels théoriques, sur pollution des eaux les hydroxydes doubles lamellaires, les colorants et les principes photocatalyse. Une partie expérimentale, dans cette partie nous examinerons en premier lieu la synthèse par la méthode de Co précipitation des matériaux de type HDL et puis la caractérisation de ces HDL obtenus. En 2^{eme} lieu on a procédé à l'élimination d'un colorant par adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés. L'étude de cette adsorption a été faite selon les étapes suivantes :

- . Etude de l'effet du rapport molaire (Zn/Al) sur l'adsorption et leur caractérisation
- Etude de l'influence des paramètres opératoires.
- Etude de la cinétique d'adsorption.
- Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I
Pollution de l'eau

I. 1. Pollution de l'eau :

On appelle pollution de l'eau toute modification défavorable chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants qui consomment cette eau. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses sur leur santé. La pollution de l'eau peut aussi rendre l'eau inutilisable pour l'usage désiré [6].

I.2. Types de pollution de l'eau :

Trois grandes familles caractérisent la pollution de l'eau :

I.2.1 Pollution physique :

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

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [7].

I.2.2 Pollution chimique :

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB). Cette pollution est produite par les eaux usées urbaines, certains effluents industriels, et le ruissellement des eaux chargées d'engrais apportés en excès aux cultures [8].

I.2.3 Pollution microbiologique :

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [9].

I.3 Pollution de l'eau par les colorants :

I. 3.1. Définition des colorants :

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau 1.A.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [10].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [11,12,13]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-) Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Hydroxyl (-HO)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxyl (-OR)
Méthine (-CH=, -CR=)	Groupes donneurs d'électrons
Azométhine (-CH=NH)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Iodi (I-)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Bromo (Br-)
$\begin{matrix} \downarrow & \backslash & / \\ O & & O \end{matrix}$	Chloro (Cl-)

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [14] :

- Résistance à l'abrasion,
- Stabilité photolytique des couleurs,
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques Microbiennes.

I. 3.2. Classification des colorants :

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Vergue en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. Nous en dénombrons aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification [15,16].

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [17] :

- Une classification chimique ou une classification tinctoriale.
- **La classification chimique** : est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [18].
- **La classification tinctoriale** : est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le tableau I.2 : regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Classification chimique	Classification tinctoriale
<p>Les colorants anthraquinoniques</p> <p>Les colorants indigoïdes</p> <p>Les colorants xanthène</p> <p>Les phtalocyanines</p> <p>Les colorants nitrés et nitrosés</p>	<p>Les colorants acides ou anioniques.</p> <p>Les colorants basiques ou cationiques</p> <p>Les colorants de cuve</p> <p>Les colorants directs</p> <p>Les colorants à mordants</p> <p>Les colorants réactifs</p> <p>Les colorants ou azoïques insolubles</p> <p>Les colorants dispersés</p>

I. 3.2.1 Classification chimique :

Le classement des colorants, selon leur structure chimique, repose sur la nature du groupement chromophore [19].

➤ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique e dissymétrique). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

➤ Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore

est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

➤ **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie ainsi que dans des diagnostics médicaux [20,21].

➤ **Les colorants xanthines**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

➤ **Les phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I. 3.2.2 Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaine d'application, en se basant sur le groupe auxochrome.

➤ **Colorants à mordant**

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou les complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

➤ **Colorants acides ou anioniques**

Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

➤ **Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

➤ **Colorants directs**

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates) et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant liée à la structure plane de leur molécule.

➤ **Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim.

➤ **Colorants azoïques insolubles**

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

➤ Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides

➤ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture, à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I. 3.3. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [22] :

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

I. 3.4. Impacts des colorants sur l'environnement :

L'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie textile, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer les colorants ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie

De l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur [23].

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile et majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- Produits d'encollage
- Produits de préparation
- Impuretés des fibres naturelles et matière associées

Les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces résiduaire dans l'écosystème est une source dramatique de pollution d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [24].

I. 3.5. Traitement des effluents contaminés par les colorants :

I.3.5.1. Méthodes physiques :

I.3.5.1.1. Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [25]. Selon les énergies mises en jeu et leur nature peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Il existe deux types d'adsorption [26]

- Une adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals.
- Une adsorption chimique ou chimisorption.

I.3.5.1.2. Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, Ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [27]., mais l'osmose inverse reste la plus répandue [28]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [29].

I.3.5.1.3. Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [30]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I.3.5.2. Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables

Et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée.

I-5-3. Méthodes biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

CHAPITRE II

Les procédés d'oxydation avancés (POA)

Introduction

La plupart des composés organiques sont résistants aux traitements conventionnels chimiques et biologiques. Pour cette raison, d'autres méthodes sont développées comme alternatives aux processus classiques physico-chimiques et biologiques. Parmi les nouvelles technologies, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont probablement la meilleure option de traitement vu qu'elles sont rapides et moins onéreuses. Les processus avancés d'oxydation sont des techniques intéressantes pour le traitement de la terre, de l'eau de surface, des eaux souterraines et des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables et/ou toxiques. Ces méthodes sont potentiellement capables de transformer les polluants organiques en eau et en substances inoffensives, réduire la DCO, la toxicité et d'améliorer la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques, [32]. Qui pourront par la suite subir un traitement biologique [33,34].

De nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés, aussi bien sur le plan de la recherche fondamentale (études des mécanismes réactionnels et études cinétiques), que de la recherche appliquée (études pilotes, évaluation technico-économique [35]).

II .1. Définition :

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

Parmi ces technologies, on note les POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ce sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [36]. Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants de composition très variables et les composés inorganiques [37,38].

- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂, H₂O et sels minéraux [39,40].
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques [41].
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux [42,43].
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants.
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [44].
- Ils ne produisent pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement.

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) d'entités appelées les radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont :

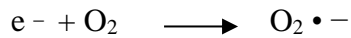
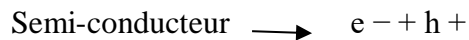
- Le radical hydroxyle HO• : le plus réactif
- L'ion radical superoxyde O₂•- : assez réactif
- L'ion ozonide O₃•- : peu réactif
- Le radical hydroperoxyde HO₂• : Inerte
- Le radical HO₃• : Inerte.

La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent O₃, H₂O₂) [45]. Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle [46,47]. Qui est non sélectif, très réactif, très oxydant [48] et permet d'oxyder voire minéraliser les contaminants organiques en quelques minutes à quelques heures [49]. Il réagit généralement au moins un million de fois plus vite que l'O₃ et l'H₂O₂. D'une manière générale on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire :

✓ **Activation chimique** : pour les procédés impliquant le couple O_3/H_2O_2



✓ **Activation photochimique** : cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants O_3 et / ou H_2O_2 , où il implique la photo-catalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane :



✓ **Activation catalytique** : dans ce cas, on cite les procédés Fenton (H_2O_2 /sel de fer), le procédé d'ozonation catalytique, et les procédés catalytiques à base d'hypochlorite [50].

II .2. Réactivité du radical ($HO\cdot$) :

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés : chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sonochimique, radiolytique et techniques de décharge [51,52]. Par le clivage de la liaison selon l'équation :

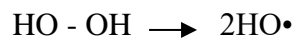


Tableau II.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau. (PH = 0, T = 25°C)

Oxydant	Potentiel d'oxydation E^0 (V/ENH)
F ₂	3,03
HO•	2,70
O•	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
HO ₂ •	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂ ⁻	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H₂O₂), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi-conducteur), le radical hydroxyle (HO•) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé E^0 [HO• /H₂O₂] = 2,7 V (Tableau). C'est pourquoi l'oxydation par HO• a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non-sélectivité.

II .3. Différents types de Procédés d'oxydations avancées :

II 3.1. POA en phase homogène :

II.3.1.1. La photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV) :

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H₂O₂ (E^0 = 1.76 V/ESH à pH = 0) par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, appelée en anglais Vacuum Ultraviolet (VUV).

Cela provoque la rupture homolytique de H₂O₂ (Equation I.8). L'avantage du procédé est que H₂O₂ est soluble dans l'eau en toute proportion [53].



II.3.1.2. Ozonation :

Ce procédé utilise la réaction de décomposition de l'ozone en radicaux. L'ozone est essentiellement produit dans des réacteurs plasma dédiés à cet effet, souvent des décharges couronnes [54]. Un catalyseur, souvent un métal ou oxyde métallique type MnO₂ [55]. Ou CeO₂ [56].

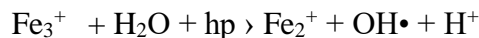
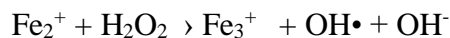
II.3.1.3. Procédés Fenton (Fe₂ + /H₂O₂) :

La réaction de Fenton : Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H₂O₂ catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like ») :



II.3.1.4. Procédés Photo-Fenton (Fe₂⁺/H₂O₂/UV) :

Procédé de photo-Fenton (UV/Fe₂⁺/H₂O₂) Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyls en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ($\theta < 580 \text{ nm}$) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe₃⁺ en Fe₂⁺.



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe₃⁺.

Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe^{2+}) par photoréduction des ions ferriques (Fe^{3+}) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyl [57].

II.3.2. POA en phase hétérogène :

II.3.2.1. Photocatalyse hétérogène :

Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photo-catalyseur) tel que le TiO_2 . Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [58].

II.3.2.2. Photo-Fenton hétérogène :

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du $\text{Fe}(\text{II})$ et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du $\text{Fe}(\text{III})$ [59,60,61].

II.4. Photocatalyse hétérogène :

Introductions :

La photocatalyse hétérogène est une science pluridisciplinaire qui a évolué étroitement avec les besoins de l'humanité en matière énergétique et d'environnement. La photochimie des semi-conducteurs a commencé en 1839 lorsque le physicien Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes de chlorure immergées dans une solution électrolytique lorsque celles-ci étaient exposées à l'irradiation [62]. Trente-huit ans plus tard, W. G. Adams et R. E. Day ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium. Et ce n'est qu'en 1954 que des chercheurs de Bell Telephone laboratories ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin ayant un rendement de conversion en puissance de 6 % [63].

Le phénomène de photocatalyse a été découvert aux cours de travaux en photo-électrochimie (conversion de l'énergie solaire) à partir du début du 20ème siècle [64].

Le premier rapport connu sur l'activité de semi-conducteurs tels que l'oxyde de titane et l'oxyde de cérium a été publié par Renz en 1921 [65]. Les travaux de Fujishima et Honda au Japon en 1967 sont considérés comme déterminants dans la compréhension du principe de photocatalyse et des propriétés du dioxyde de titane [66]. La photocatalyse est alors essentiellement appliquée aux réactions d'oxydation avancées des composés organiques. Plusieurs applications spécifiques comme la déshydrogénation sélective des alcools [67]. Ou des amines [68]. Ont été étudiées. Quatre ans plus tard, Carey et al [69]. Réalisèrent la dégradation photocatalytique des molécules organiques, dérivées du biphenyle et du chlorobiphenyle, en présence de TiO₂. Elle a aussi été développée dans des approches plus fondamentales telles que l'étude de l'échange isotopique de l'oxygène [70]. Dès le premier choc pétrolier, survenu au début des années 70, les travaux se sont orientés vers la conversion et le stockage de l'énergie solaire comme une alternative aux sources d'énergie d'origines fossiles. Deux axes principaux ont été développés : le premier consiste à produire de l'énergie sous forme chimique (production d'hydrogène) ; le deuxième consiste à produire de l'électricité à partir de la lumière solaire (le photovoltaïque). Frank and Bard [71]. Procédèrent à l'oxydation photocatalytique des anions CN⁻ et SO₃⁻ par les semi-conducteurs TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃ et WO₃. Elle a été suivie par la photodégradation catalysée par TiO₂ des composés organiques chlorés par Ollis [72,73]. Dans la perspective de la dégradation de molécules organiques, la photocatalyse a été développée dans un premier temps en phase aqueuse pour la décontamination des eaux en 1980 [74]. Parallèlement à l'étude de composés organiques de structures très variées, certains auteurs ont étendu le domaine d'investigation aux microorganismes [75]. Avec la prise de conscience des problèmes d'environnement dans les années 90 et devant la croissance continue de la pollution atmosphérique, une nouvelle application de la photo-électrochimie s'est développée. Les propriétés antibactériennes et autonettoyantes de la technique ont été découvertes. La même année, la photo-dégradation des NO_x en N₂ et O₂ par TiO₂ était observée pour la première fois [76].

C'est à partir de 1996 que les études se sont orientées vers photo-dégradation des composés organiques volatils (COVs) sur des semi-conducteurs. Par rapport aux réactions photocatalytiques en solution, les procédés développés en phase gazeuse présentent plusieurs avantages :

La diffusion des réactifs et des produits est favorisée, les espèces capturant les électrons, présentes parfois en solution telles que Cl^- , n'interfèrent pas ; O_2 ne constitue pas une espèce électro-acentrique limitant la réaction photocatalytique.

La quantité de photons absorbés par l'air est négligeable. Ainsi, la photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur. La photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur. Les années 90 ont vu aussi apparaître une nouvelle génération de cellules solaires nanocristallines mises au point par Grätzel et al [77].

Son principe de fonctionnement est aussi simple qu'efficace. C'est l'une des idées les plus innovantes survenues ces trente dernières années. Elle utilise comme principe la microinjection d'électrons dans du TiO_2 mésoporeux par un photosensibilisateur adsorbé à sa surface. L'ensemble fonctionnant comme une photoanode reliée à une cathode en verre conducteur dans un électrolyte aqueux approprié. Ainsi, un brillant essor de la photocatalyse en TiO_2 a été suivi par quelques notables développements, notamment, le TiO_2 dopé aux ions métalliques (1994), des films TiO_2 superhydrophobes (1997), le TiO_2 dopé aux anions (2001), et les couches minces de TiO_2 sensible à la lumière visible pour la dépollution des eaux à l'échelle macroscopique (2006) [78].

De même, afin d'améliorer la performance du système de traitement, des travaux cherchent à coupler l'oxydation photocatalytique à d'autres techniques de traitement comme l'adsorption [79,80]. Le plasma froid [81]. Ou le traitement biologique, dans le cas de l'eau [82]. Pendant la dernière décennie, les POA ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique. Actuellement encore, un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications et de brevets édités par année traitant des POA est en forte croissance et augmentent de façon exponentielle. Une extraction depuis la base de données bibliographiques ISI Web Of Knowledge du nombre de publications dont le titre contient

La troncature photocatal*, cette multiplication des travaux dans ce domaine depuis les dix dernières années. Un simple produit en croix permet notamment pour l'année 2011 de donner une estimation d'environ 3 000 publications répondant à ce critère de recherche bibliographique.

A noter enfin que près du double de références est obtenu chaque année si cette même troncature apparaît dans le sujet de la publication et non seulement dans son titre.

II.4.1 Définition de la photocatalyse :

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction, mais il n'y a pas de relation stoechiométrique entre ces altérations et la stoechiométrie de la réaction. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes [82,83] :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur
- Réaction sur la surface de la phase adsorbée
- Désorption des produits
- Eloignement des produits de l'interface fluide (gaz ou liquide) /catalyseur.

Un processus photocatalytique repose sur l'action de la lumière à la surface d'un semi-conducteur, ce qui provoque un saut d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction

(Processus électronique), suivi de la formation d'un trou positif, générant un site Oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur [84]. Au sein des atomes superficiels du semi-conducteur (surface du semi-conducteur).

Ce processus peut être schématisé, d'une manière succincte, en trois étapes successives

(Figure II.1) :

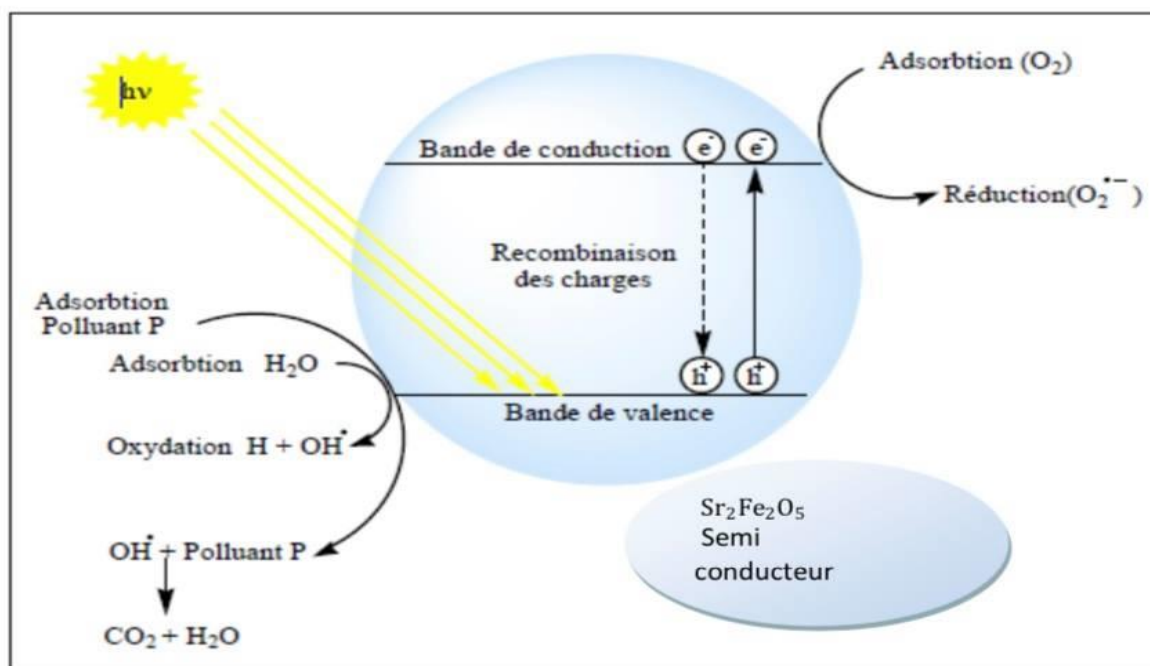
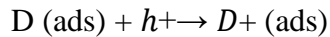
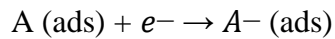
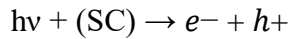


Figure II.1: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite (gap) E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence [85].

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit, selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électrons à lieu vers les molécules de caractère accepteur ((A) oxydant),

Tandis que les photo- trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) réducteur) selon les réactions suivantes :



I.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène ;

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration initiale du polluant
- La masse de photocatalyse
- Influence de l'intensité lumineuse
- Le pH

II.4.4 Modèle cinétique de la photocatalyse :

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Ce dernier est utilisé pour décrire le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un semi-conducteur et exprimé par l'équation suivante [86.87].

$$V_0 = - \frac{dc}{dt} = K_{app} C' = \frac{klh \text{ } k_{ads} C'}{1+k_{ads} C'}$$

Avec :

V_0 : La vitesse initiale de dégradation photocatalytique

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (mg /L) ⁻¹,

K_{LH} : Constante de vitesse spécifique obtenue à partir de la cinétique L-H (mg /L mn),

T : Temps d'irradiation (mn)

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont déduites du tracé de $\ln(C_0/C)$

En fonction du temps.

Où :

$$C' = C'_0 \exp(-k_{app} t)$$

C' : Concentration résiduelle du polluant (après adsorption) à l'instant t (mg/L)

C_0 : Concentration résiduelle initiale du polluant (après adsorption) (mg/L)

K_{app} : Constante cinétique apparente (mn⁻¹).

II.4.5 Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :

Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,).

- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxication des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

II.4.6 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquels on peut citer :

- Une technologie destructive et non sélective.
 - Une minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
 - Elle fonctionne à température et à pression ambiantes.
 - Elle utilise des catalyseurs non toxiques, actifs sous différentes formes physiques,
- Bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
 - Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
 - Sr₂Fe₂O₅ est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans

Nuisance écologique.

CHAPITRE III
Hydroxydes Doubles lamellaires

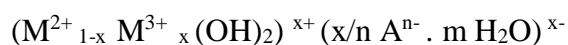
Introduction

Les hydrotalcites sont des hydroxydes doubles lamellaires synthétiques ou naturels. Ils ont récemment attiré une grande attention dans beaucoup de domaines technologiques importants, tels que la catalyse, la nanomédecine, la séparation et la nanotechnologie, [88]. 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 [89]. Leur structure s'apparente à celle de l'hydrotalcite naturel de Magnésium-Aluminium hydroxycarbonaté de formule générale : $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] [CO_3 \cdot 4H_2O]$ [88]. 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 [90].

III. 2. Structures et compositions des HDL :

Structure des HDL :

Les HDL sont une famille d'argiles anioniques synthétiques composées de matériaux inorganiques de type brucite $Mg(OH)_2$ [91]. Constitués d'octaèdres, qui sont reliés par des groupements hydroxyles, et forment un réseau hexagonal de type CdI₂ [92]. La formule générale peut s'écrire :



$$x = n (M^{3+}) / n (M^{2+} + M^{3+})$$

M^{2+} : est un métal divalent tels Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

M^{3+} : est un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}

A^n : étant l'anion de compensation CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^-

n : charge de la couche ; nombre de molécules d'eau.

Cette formule montre qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec de stœchiométries différentes.

La structure des feuillets HDLs est représentée dans la figure III.1 [93]. :

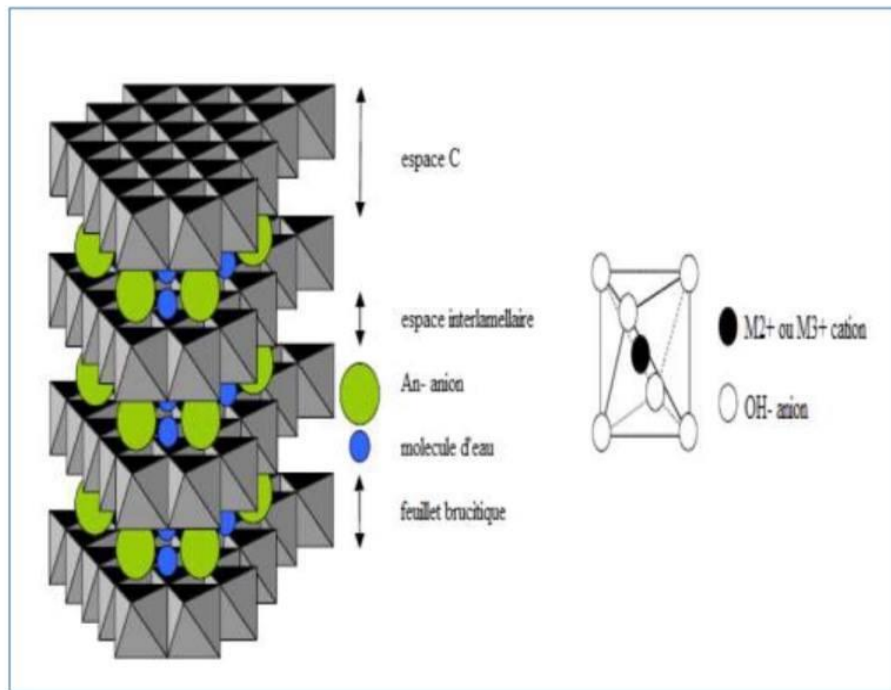
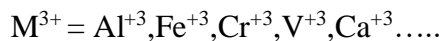
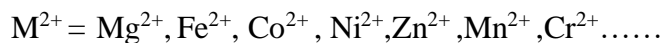


Figure 5 : Structure des feuillets HDLs [11].

Figure III.1: Structure des feuillets HDLs

Composition des feuillets : De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent substitués pour conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium comme dans l'hydrotraite naturelle.



Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalents et 0,62-0,69 Å pour les trivalents. Avec l'exception notable pour Al : 0,53 Å

III.2.1. Feuillet : nature de MII et MIII :

De nombreux métaux divalents 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 :

Métaux divalent : Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ca^{+2}

Métaux triivalent : Cr^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Mn^{+3} , V^{+3} , Ga^{+3}

Le tableau (I-1) représente une classification des principaux groupes de minéraux argileux basée sur : la composition chimique des feuillets, leurs paramètres cristallographiques et leurs symétries [94].

Tableau (III.1) : composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques

Mineral	Composition chimique	a (nm)	c (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	0.3054	0.310	0.3109
Manasseite	$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	0.3113	0.310	0.310
Pyroaurite	$Mg_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	0.3025	0.3081	0.3046
Sjogrenite	$Mg_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	0.312	2.281	1.56
Stichtite	$Mg_6 Cr_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	2.341	1.561	2.34
Barbertonite	$Mg_6 Cr_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	1.56	2.259	2.305
Takovite	$Ni_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	2.292	3.75	3R
Reevesite	$Ni_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	2H	3R	2H
Meixnerite	$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$	3R	2H	3R
Coalingite	$Mg_{10} Fe_2 (OH)_{24} CO_3, 4H_2$	3R	3R	3R

III.2.2. Espace interlamellaire :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonatés ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.

L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- Ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- Qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet :

- Anions simples: CO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...
- Halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, (COClO_4) - $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$...
- Oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CH}_2\text{O}_6)]^{4-}$...
- Ligands macrocycliques: métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- Oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- Hétéropolyoxometalates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate

Et polyacrylate, sulfonateacrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxydes des feuillets [95].

III.3. Méthodes de préparation des HDL :

III.3.1. Méthodes de coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des HDLs avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les interfeuillets. Cette méthode consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate du sodium) de façon à maintenir le pH à une valeur souhaitée [96].

III.3.2. Méthodes de synthèse

Les HDLs sont des matériaux simples et faciles à synthétiser. Les méthodes de synthèse les plus courantes sont la Coprécipitation, l'échange anionique et la reconstruction, La figure III.2 montre les méthodes de synthèse usuelles des hydrotalcites. Ces dernières permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites, leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc.

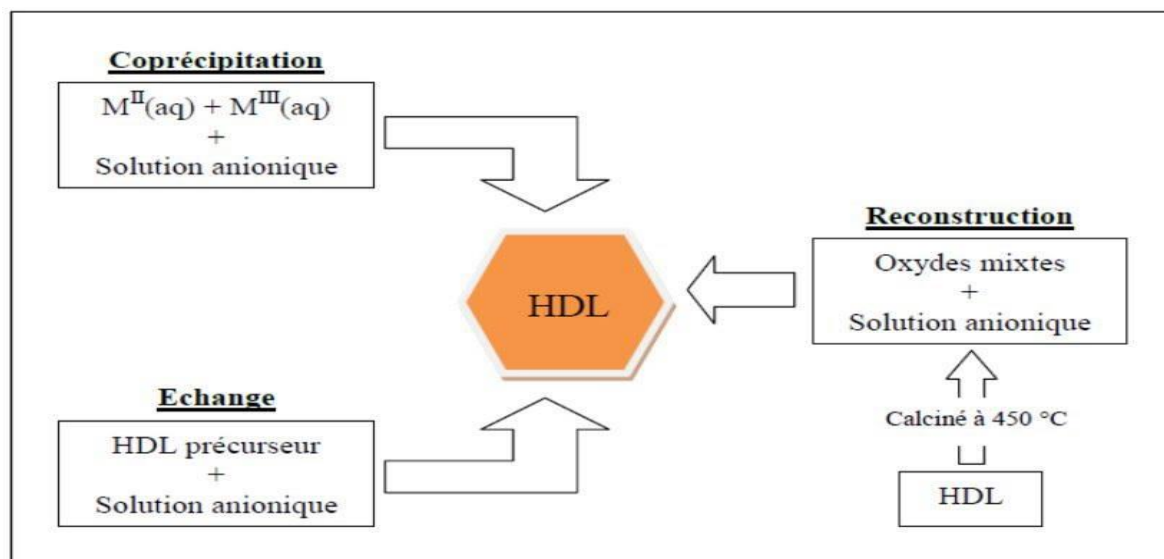


Figure III.2 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs

III.4. Propriétés des HDL :

III.4.1. Échange anionique et intercalation

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL. D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [97]. Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :

L'affinité de l'anion à intercaler : plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande

Le milieu réactionnel : en choisissant un solvant adéquat, il est possible d'expanser l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges [98.99].

Le pH du milieu : Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion. Par exemple, dans le cas de phases HDL carbonatées, la baisse du pH favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. Cependant, le domaine de stabilité des HDL est tel que la réaction ne peut avoir lieu à des pH inférieurs à 4.

La composition chimique de la couche cationique : La nature cationique du feuillet peut influencer la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'interfeuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'HDL correspondant.

Lors du processus d'échange, la cristallinité de la phase précurseur est généralement conservée. Ainsi, idéalement, la phase précurseur contient l'anion carbonate, dont sa symétrie est parfaitement adaptée à celle des sites interfoliaires. Par conséquent, le matériau ainsi produit possède une très bonne cristallinité, avec peu de déformations turbostratiques. Iyi et al. ont proposé différentes méthodes afin de désintercaler les anions carbonate interfoliaire [100.101].

III.4.2. Reconstruction :

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [102.103].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [104.105].

III.5. Applications des HDL :

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement Oxydo-réducteur ou acido-basique. Les composés lamellaires de type hydrotalcite suscitent un vif intérêt à l'heure actuelle dans de nombreux secteurs de recherche, tant sur le plan fondamental, que dans des applications industrielles, la figure suivante illustre les divers domaines d'application des HDL [106].

Environnement :

Être des matrices intéressantes pour la dépollution de l'environnement comme adsorbant, ils s'avèrent être de bons supports pour immobiliser et piéger les polluants organiques ou inorganiques, en raison de leurs capacités d'échange [107].

Pharmacie :

Les hydrotalcites ont été utilisés comme des anti acides pour traiter les ulcères gastriques ils se révèlent également efficace pour la prévention et le traitement des diverses maladie associées aux carences en fer. La capacité d'adsorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti inflammatoires ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires

Electrochimie :

Les hydrotalcites ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques.

Catalyse redox

Les HDLs sont utilisés dans le reformage des hydrocarbures, la réaction de méthanation de CO (à partir d'hydrotalcites à base de nickel) et dans la synthèse du méthanol à basse et à haute pression [108].

Catalyse basique :

Les oxydes obtenus après traitement thermique (500°C) des hydrotalcites interviennent dans plusieurs réactions tel que : la polymérisation, la déshydrogénation, la condensation, l'alkylation et l'alcoolisation [109].

CHAPITRE V

Synthèse et caractérisation des matériaux HDL

Préparation et caractérisation de matériaux HDL

Dans cette partie, nous présenterons la méthode de hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al-HDL avec le rapport molaire Zn^{+2} / Al^{+3} . Ensuite, nous présenterons les résultats de caractérisation physico-chimique des matériaux synthétisés.

V.1 Protocol expérimental de synthèse de matériaux HDL :

La synthèse de matériaux type HDL a été réalisée par la co-précipitation d'une solution de Mg^{+2} et Al^{+3} et une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode de Youwen et al [110.111]. A 100 ml d'une solution de $(Zn(NO_3)_2)$ et de $(Al(NO_3)_3)$ est ajoutée une solution de NaOH et de Na_2CO_3 dissous dans 100 ml d'eau distillée.

L'addition ne se fait goutte à goutte sous agitation magnétique pendant 1 heure à température ambiante.

Le précipité blanc obtenu est porté à reflux a une température de 60 °C sous une agitation magnétique pendant 6h afin de faciliter la cristallisation du précipité.



Figure V.1 : L'addition des deux solutions

Par la suite, le produit de la réaction est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions indésirables.

Après filtration, l'échantillon a été séché dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

Une partie des HDL est calciné a une température de 600 C°, la calcination a été effectué dans un four pendant quatre heures et avec une montré en température de 5 C°/min les matériaux préparés sont nommés comme suite :

Zn-Al-HDL et Zn-Al-HDL-C

C : désigne calcination

V.2 Caractérisation physico-chimique de matériaux HDL :

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la diffraction des rayons X (DRX)

V.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est l'une des méthodes spectroscopiques les plus performantes récemment mises au point. Elle permet de faire ressortir les changements électroniques et structuraux qui surviennent au niveau des molécules. L'analyse des spectres d'absorption FTIR révèlent la nature chimique des éléments ou des substances associées à la protéine et renseigne sur son environnement moléculaire.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre IR de modèle Jasco FT/IR 4200.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique IR sont représentés en transmittance pour des nombres d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} .

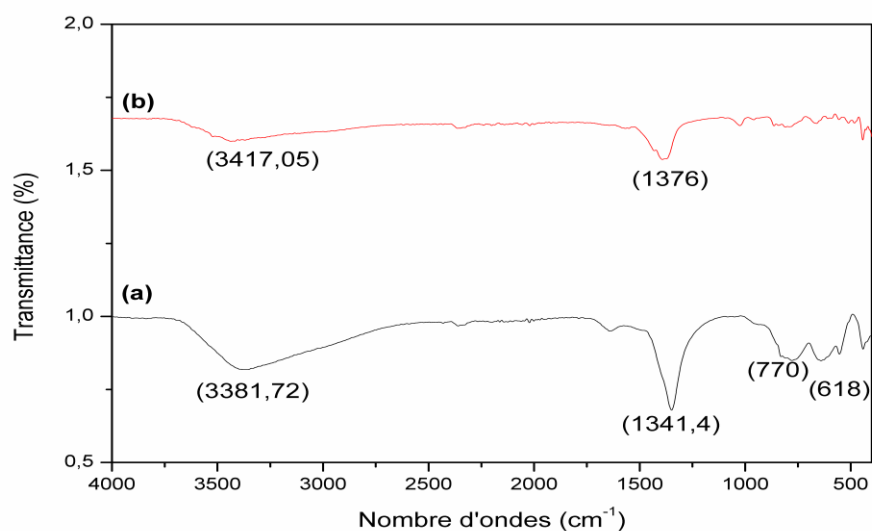


Figure V.2 : Spectres FTIR de matériaux : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL – C

Les spectres d'absorption infrarouges des HDL sont présentés sur la figure 1, l'allure générale des spectres obtenus est commune à toutes les phases de type HDL et les résultats sont en conformité avec ceux donnés dans la littérature [112].

Pour l'échantillon calciné, on constate une diminution de l'intensité de premier pic situé vers 3417 et aussi une diminution de pic situé vers 1376. Ces changements sont dus à la perte des molécules d'eau en interfeuillet et physisorbée.

Pour l'échantillon : (a) Zn Al- HDL

Nombre d'onde		Liaison	Référence
Dans ce travail	Dans la bibliographie		
3381,72 cm ⁻¹	3600-3300	Une bande fort et large Liaison OH liée (liaison hydrogène)	[113].
1341,72 cm ⁻¹	1120-1430	Une bande d'adsorption correspond aux anions carbonate intercalés (CO ₃) ⁻²	[113].
770 cm ⁻¹ 618 cm ⁻¹	500-900	Cette série bande correspond à des fréquences d'élongation des liaisons M-O et aux vibrations de valence M-O-M' formant les couches des HDL	[114].

Pour l'échantillon : (b) Zn Al- HDL - C

Nombre d'onde		Liaison	Référence
Dans Ce travail	Dans la bibliographie		
3417,05 cm ⁻¹	3600-3300	Une bande fort et large Liaison OH liée (liaison hydrogène)	[113].
1376 cm ⁻¹	1120-1430	Une bande d'adsorption correspond aux anions carbonate intercalés (CO ₃) ⁻²	[113].

V.2.2 Diffraction des rayons DRX :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus importante pour la détermination des structures cristallines, et pour identifier les distances interlamellaire par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus sont montrés sur la figure 2 :

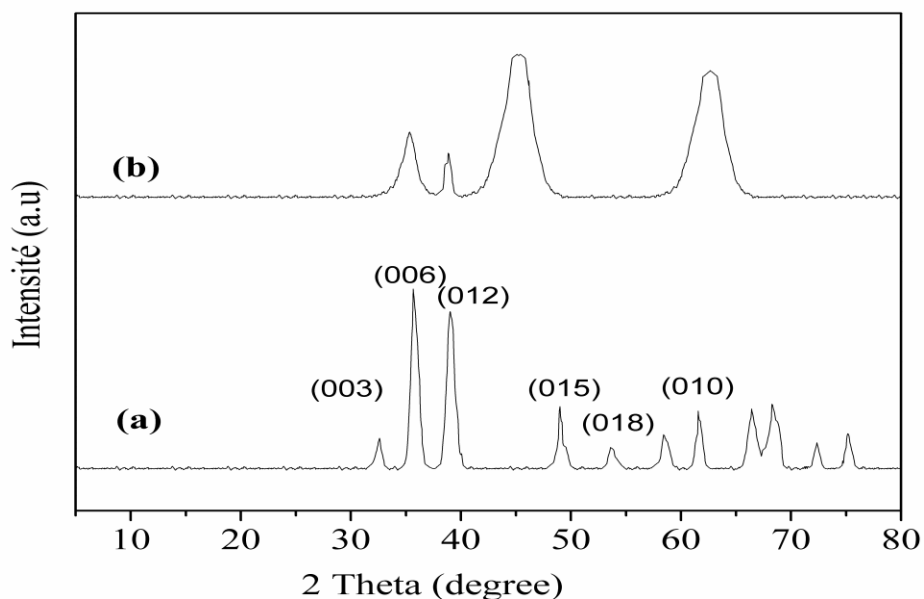


Figure V.3 : DRX de matériaux : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL – C

Les diffractogrammes des rayons X obtenus révèlent des pics de diffraction de la phase hydrocalcite aux faibles angles de diffraction, ces pics sont intenses, symétriques et correspondent aux plans réticulaires, (006) et (012), respectivement. Des pics larges et asymétriques sont révélés aux angles de diffraction plus élevés, ces pics correspondent aux plans réticulaires (003), (015) (018) et (010) respectivement.

Pour le matériau calciné Zn-Al-HDL-C on remarque la disparition des raies de diffraction caractéristique de la structuré hydrocalcite.

CHAPITRE IV

Dégradation photo catalytique de polluant

Dégradation photo catalytique de rouge ponceau :

L'étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique par des hydroxydes doubles lamellaires obtenus par la méthode de co-précipitation se résume en ces points :

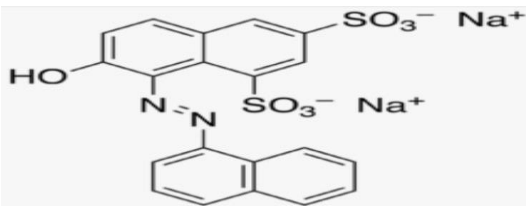
- Etude de l'influence des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique

Tels que la masse

- D'adsorbant, concentration, et pH.
- Etude de la cinétique de dégradation.

IV.1. Polluant :

L'ensemble des propriétés de rouge ponceux est récapitulé dans le tableau :

Nom Usuel	Rouge ponceau
Structure	
Formule brute	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$
Masse Molaire	502,428 g/mol
Utilité	Textile

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques,

De la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc, néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile

IV.2 Protocole expérimental du photocatalyse hétérogène :

Après la préparation et la caractérisation du photo-catalyseur sur Zn-Al-HDL-C des tests des performances de ce matériau a été réalisé pour la dégradation du Rouge ponceau en solution aqueuse dans le domaine de visible UV-A.

La source la lumière visible a été assurée par la lampe Osram dulux s blue UVA de 9 watts. 200 ml de la solution de Rouge ponceau de concentration déterminée et met en contact avec une masse du matériau la lampe ont été mises en marche où des échantillons de la Solution du colorant ont été prélevés à des intervalles de temps définis. La concentration C_t du Rouge ponceau dans l'échantillon à l'instant t est ensuite déterminée par spectrophotométrie 4V.

Les concentrations du colorant utilisé dans ce test sont $C_0 = 20, 50, 80$ et 110 mg/l et les masses du matériau photocatalytique sont $m = 0.2, 0.14$ et $0.08, 0.02$ g. Le pH initial de la solution du colorant est de 7.

IV.4 Optimisation des paramètres opératoire :

Dans cette étude nous avons varié plusieurs paramètres et voir leur influence sur la dégradation de photocatalytique de rouge ponceau :

IV.4.1 Influence de la masse d'adsorbant :

Afin d'étudier l'effet de la masse du matériau sur la dégradation photocatalytique, on introduit dans des bicher des masses variables de 0,2g a 0,14g 0,08g 0,02g dans un volume de 200 ml d'une solution aqueuse d'un polluant de concentration 20 mg/l sous une agitation magnétique, au pH 8 et a la température ambiante. On prélève chaque 10 min un prélèvement de chaque bicher, les volumes prélevés sont dosés par l'UV-vis.

Les résultats sont représentés par le tracé du rendement en fonction de la masse d'adsorbant.

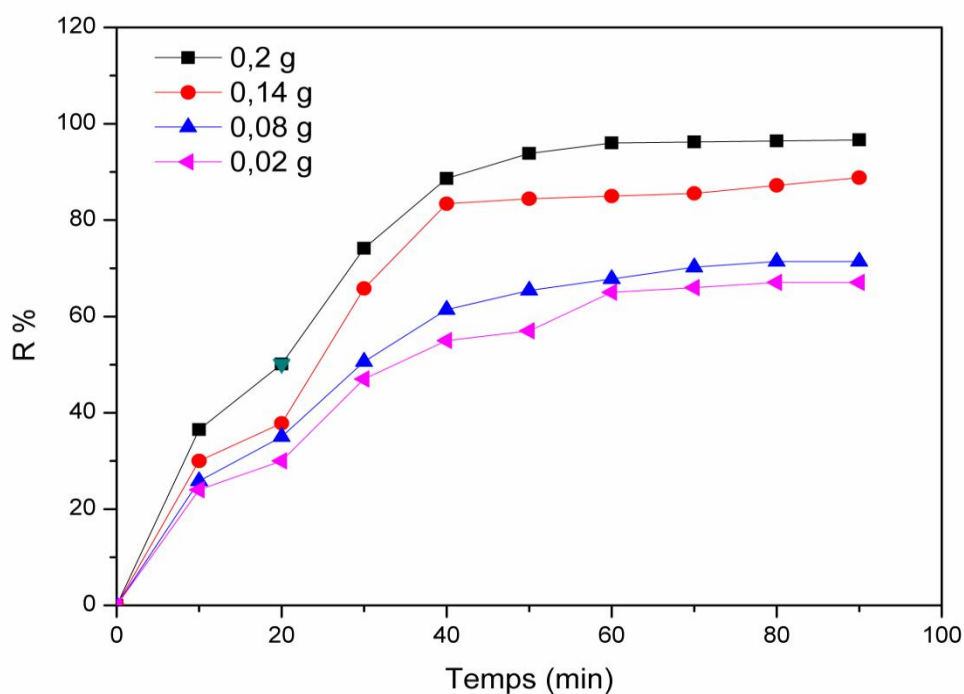


Figure IV.1 : Effet de la masse de photocatalyseur sur la photodégradation de rouge ponceau par Zn Al HDL -C ($C_0 = 5 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $T = \text{ambiante}$)

D'après les résultats obtenus nous remarquons que le rendement d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant, lorsque la masse d'adsorbant augmente, le nombre de sites actifs accessibles augmente, ce qui conduit à l'amélioration de l'efficacité de la dégradation photo catalytique.

IV.4.2 Influence de la concentration initiale en polluant :

Dans chaque bicher on introduit une masse fixe de 0.2 g d'adsorbant dans un volume de 200 ml d'une solution aqueuse de différente concentration 20mg/l 50mg/l 80mg/l et 110mg/l et sous une agitation magnétique. La température est égale à la température ambiante. On prélève chaque 10 min un volume de chaque bicher, les volumes prélevés sont ensuite dosés par l'UV-visible à λ_{max} .

Les résultats obtenus sont représentés par le tracé de Rendement en fonction du temps

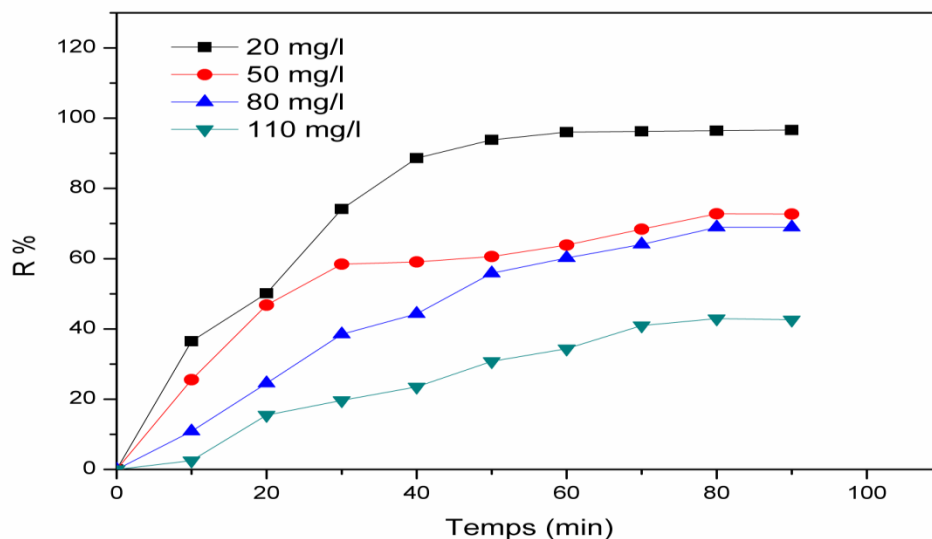


Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale sur la photo dégradation de rouge ponceau par Zn Al HDL -C (masse photo catalyseur = 0.2g, pH= libre, T= ambiante)

On constate que l'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend inversement de la concentration initiale en polluant. Plus la concentration initiale en polluant augmente plus la génération de radicaux $\text{OH}\cdot$ A la surface du matériau est réduite puisque les sites actifs sont convertis par les molécules de polluant ce qui diminue l'efficacité photocatalytique.

IV.4.3 Influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH de la solution est un paramètre important dans toute étude d'adsorption par conséquent l'adsorption de polluant sur le matériau Zn-Al-HDL a été étudiée à différents pH.

Des solutions de 20 mg/l de volume 200 ml sont mis en contact avec 0.2 g d'adsorbant sous une agitation magnétique à des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Les prélèvements sont effectués après 60 min de contact entre le matériau et la solution

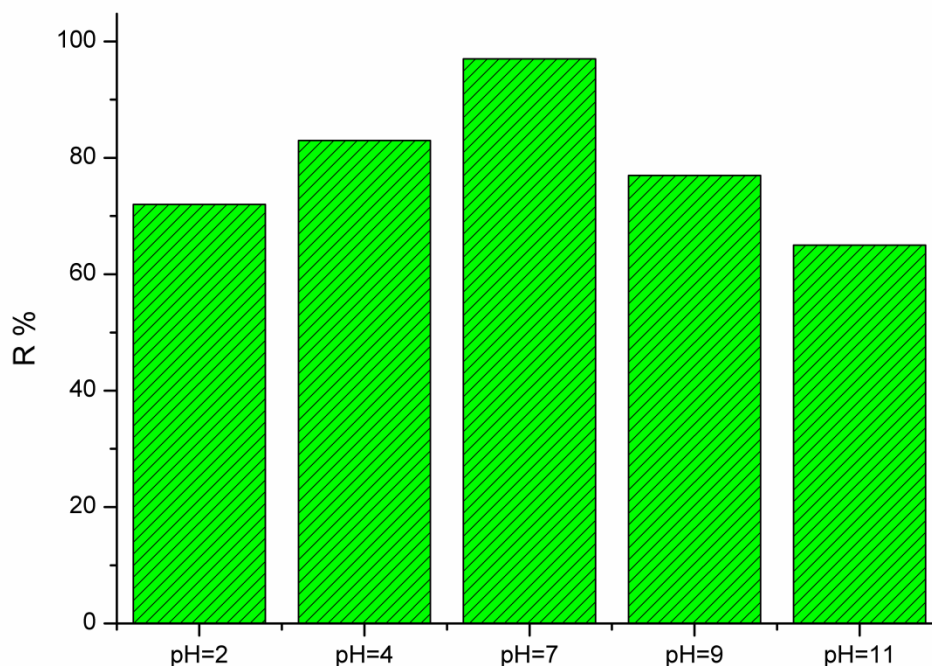


Figure IV.3 : Effet du pH de la solution sur la photodégradation de rouge ponceau par

Zn Al HDL -C (Concentration initiale = 20 mg/l, masse photocatalyseur = 0.2g, T= ambiante)

D'après la figure IV.3 la dégradation photocatalytique est meilleur à PH=7, à PH acide inférieur à cette valeur la dégradation diminue

IV.3 Cinétique de dégradation :

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique. Le mode de Langmuir Hinshelwood est plus utilisé pour décrire la cinétique de photodégradation des colorants, ce modèle est applicable pour les faibles concentrations, Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques :

IV.3.1 Cinétique de Langmuir Hinshelwood :

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = K_{app}.t$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale du polluant (mg L^{-1})

C_t : La concentration à l'instant t du polluant (mg L^{-1})

K_{app} : Constant apparent pour une cinétique du premier ordre (min^{-1}).

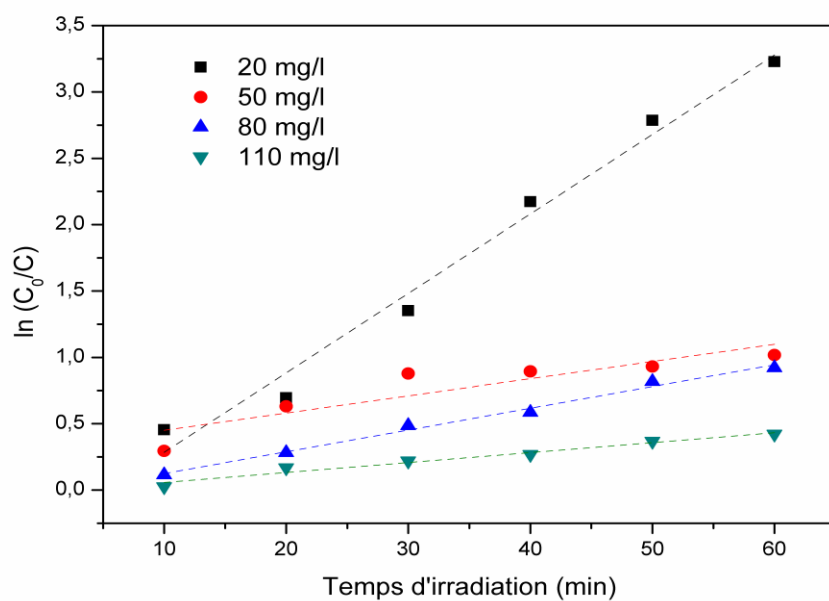


Figure IV.4 : Cinétique de Langmuir Hinshelwood du rouge ponceux

Pour différentes concentrations.

La figure IV.4 illustre les tracés de $\ln(C_0 / C_t)$ au cours du temps d'irradiation pour différentes concentrations initiales du colorant. D'après les pentes des droites obtenues pour chaque concentration, on calcule K_{app} :

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de Demi-vie $t_{1/2}$ de la photo dégradation du rouge ponceux

C₀	K_{app}	t_{1/2}	R²
20	0.05989	11,573	0.9797
50	0.01296	53,483	0.7708
80	0.01639	42,290	0.9891
110	0.00751	92,296	0.9650

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'étude avait pour objectif la synthèse des matériaux type hydroxyde double lamellaire avec le rapport molaire $R=2$, et paramètre opératoires la caractérisation de ces matériaux et leur application dans le traitement des eaux usées. L'objectif fixé est l'élimination par adsorption du polluant à savoir le colorant synthétique rouge ponceau.

Les matériaux Zn-Al-HDL ont été préparés par la méthode de Co précipitation la caractérisation de ces matériaux a été réalisé par les techniques de diffraction des rayons X, et spectroscopie infrarouge, On a appliqué ces matériaux dans l'élimination des polluants.

On fait une optimisation des paramètres opératoires par l'étude de l'influence de chaque paramètre opératoire sur l'efficacité de la dégradation photocatalyse. Les paramètres opératoires étudiés sont : masse de photocatalyse, pH de la solution, la concentration de polluant, résultats de cette étude montrent que :

- La masse optimale c'est 0,2 g/l
- La meilleure concentration c'est 20 mg/l
- Le pH le plus favorable pour les mesures est $\text{PH}= 7$

La cinétique de dégradation photocatalytique du Rouge ponceau a montré que la dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante.

Cette étude nous a permis de conclure que les HDL peuvent être bien utilisés dans la purification des eaux usées.

Afin d'améliorer les performances de ce procédé, nous proposons comme respectives :

- Réalisation du procédé en mode continu
- Réalisation des essais sur les eaux usées réelles des stations de traitement
- Régénération des photocatalyseur

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Traitement des eaux, Master, Université d'El Oued, (2014)
- [2] F. Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010)
- [3] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [4] M. Bouhamed, O. Dia, Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master, université d'el oued, (2012)
- [5] EMMA ERRAIS « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique » thèse de doctorat université de STRASBOURG 2011
- [6] MEMOIRE DE FIN D'ETUDES Etude de la pollution minérale et organique des eaux souterraines de la cuvette de Ouargla, Sud Est Algérien
- [7] Mekaoussi N. Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (est Algérien). Mémoire de Magister, Université de Batna (Algérie), 2014, 126 p.
- [8] B. Lakhdari, Etude de la pollution chimique des eaux souterraines (cas des Nitrates) de la nappe phréatique de la cuvette de Ouargla, mémoire Ing, université de Ouargla 2008
- [9] Lounnas A. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station
- [10]., Hamadi Kroma de Skikda. Mémoire de Magister, Université de Skikda (Algérie), 2009, 120 p.
- [11]., S. Birech, I. Messaoudi, La contamination des eaux par les métaux cas de chott ain baida de la région de Ouargla, mémoire Ing, université de Ouargla, 2006
- [12]., M. Bouhamed, O. Dia, Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master, université d'el oued, (2012)
- [13]., M. SILION, M. IONEL POPA « la cinétique de la libération du ketoprofène intercalé dans les hydroxydes doubles lamellaires » Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFRROCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.
- [14] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, Solar Energy 75 (2003) 329-336

- [15] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Water Research* 43 (2009) 661-668
- [16] M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Water Research* 40 (2006) 1086-1094.
- [17] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 1-9
- [18] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A.R. Fernández-Alba, Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (2003) 71-78.
- [19] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269 (2011) 1-16.
- [20] C. Guillard, N. Charton, P. Pichat, Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets, *Chemosphere* 53 (2003) 469-477
- [21] P.C.C. Faria, D.C.M. Monteiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds, *Chemosphere*. 74 (2009) 818–824
- [22] Reffas A., (2010), Etude de L'adsorption de colorants organiques, rouge nylosan et bleu de méthylène, sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de Doctorat ; Université Mentouri Constantine.
- [23] Swamy J., (1998), The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, thèse de Doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March. :
- [24] Zawlotzki-guivarch E., (2004), Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à laminéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat Université de Paris.
- [25] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [26] Zawlotzki-guivarch E., (2004), Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat ; Université de Paris.

- [27]., L. Song, J. Wu and C. Xi, American Journal of Infection Control 40 (10), 926-930 (2012)
- [28]., Taylor J.S., Jacobs E.P. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [29] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78 (1990) 257-277.
- [30] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Techn. 37 (2003) 3733-3738.
- [31] Anselme C., Jacobs E.P., Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [32]. Doré M, 1989. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp :373-457
- [33] Chen S., Sun D., Chung J.S., 2007. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. Journal of Hazardous Materials 144,577-784 ou les minéraliser totalement
- [34]., Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004
- [35] Gallard H., de Laat J., Leguebe B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe (III)/H₂O₂, Cu (II)/H₂O₂ et Fe (III)/Cu (II)/H₂O₂. Revue des sciences de l'eau. Rev. Sci. Eau 12, 713-728.
- [36] Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., 2002. Coordinateur Eugen Hnatuic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants. Tec et Doc, pp : 159- 217.
- [37] Zhou H., Smith D.W., 2001. Advanced technologies in water and wastewater treatment. Can. J.Civ. Eng 28 (Suppl 1), 49-66.
- [38] Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., 1997. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35(4), 95-102.

- [39] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73 (2008) 1550-1556.
- [40] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034– 1042.
- [41] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology* 22, 813-822.
- [42]. Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366.
- [43]. Catalkaya E.C., Kargi F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 139, 244-253.
- [44]. Ormad M.P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L., 2006. Multivariate approach to the photoFenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B: environmental* 66, 58-63.
- [45] Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta* 52, 325-331
- [46] Flotron V, 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies
- [47]. Monod J, 2005. Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau. Société Degrement Tome 1, dixième édition. Paris, pp 366
- [48]. N. Milan-Segovia, Y. Wang, F. S. Cannon, R. C. Voigt, J. C. Furness.: Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries. *Ozone: Science and Engineering*, 29 (2007) 461–471.
- [49]. Kummerer K., Erbe T., Gartiser S., Brinker L. (1998). AOX Emissions from hospitals in municipal wastewaters. *Chemosphere* 36(11): 2437-2445.

- [50]. R. Atkinson, Kinetics and Mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, American Institute of Physics, New York, (1989).
- [51]. R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. Applied catalysis Environmental B, 29 (2001)135-145
- [52]. J.C. Boyce. Spectroscopy in the vacuum ultraviolet. Revs. Mod. Phys., 13 (1941)1- 57.
- [53]. U. Kogelschatz, Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications, Plasma Chem. Plasma Process. 23 (2003) 1–46.
- [54]. J. Nawrocki, B. Kasprzyk-Hordern, The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, Appl. Catal. B Environ. 99 (2010) 27–42.
- [55]. J. Villaseñor, P. Reyes, G. Pecchi, Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts, Catal. Today. 76 (2002) 121–131.
- [56]. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, 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. 22 (2009) 535-564.
- [57]. B. Faust, J. Hoigné, Photolysis of hydroxy-complexes as sources of OH• radicals in clouds, fog and rain. Atmospheric Environment 24A (1990) 79-89.
- [58]. 40 Y. Li, Y. Lu, X. Zhu, Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron, Journal of Hazardous Materials 132 (2006) 196-201
- [59]. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of the antibiotic's amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process, Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1476-1481
- [60]. A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, Chemical Engineering Journal 183 (2012) 1-9.
- [61]., R.F.P. Nogueira, A.G. Trovo, M.R.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliveira. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. Quimica Nova, 30 (2007) 400-408.
- [62]., J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Crit. Rev. Envi. Sci. Technol., 37 (2007) 273-275

- [63]., J. Peral, X. Domènech, D.F. Ollis. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70 (1997) 117
- [64]., A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (1972) 37
- [65]. J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16 (1976) 697-701
- [66]., S.N. Frank, A.J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.*, 81(1977)1484–1488
- [67]., D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Sciences & Technology*. 25 (1991)1522-1529.
- [68]. C.Y. Hsiao, C.L. Lee, D.F. Ollis. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3), and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst. *J. Catal.*, 82 (1983) 418–423
- [69]., A.G. Rincón, C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer. Interaction between E. coli inactivation and DBP-precursors -- dihydroxybenzene isomers -- in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139 (2001) 233-241
- [70]. M. Anpo, T. Nomura, Y. Shioya, M. Che, D. Murphy, E. Giamello. De-NO_xING Photocatalysis - Excited States of Copper Ions Anchored onto Zeolite and Their Role in Photocatalytic Decomposition of no at 275 K, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, (1993) 2155.
- [71]. B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [72]. Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, Anpo M *Appl Catal A: Gen* 325 (2007) 1–14
- [73]., A.T. Hodgson, H. Destailats, T. Hotchi, W.J. Fisk. Evaluation of a Combined Ultraviolet Photocatalytic Oxidation (UVPCO)/Chemisorbent Air Cleaner for Indoor Air Applications. Lawrence Berkeley National Laboratory, (2007) 62202

- [74]. W-K. Jo, C.-H., Yang. Feasibility of a tandem photocatalytic oxidation/adsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentrations in the sub-ppm range. *Chemosphere*, 77(2009) 236-241
- [75]., F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, C. Guillard, A. Rousseau. Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 813
- [76]., L.F. Gonzalez, V. Sarria, O.F. Sanchez. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV. *Bioresource Technology*, 101(2010) 3493-3499
- [77]., Chaguetmi S., (2014), Etude photocatalytique et photoélectrochimique des nanofibres de TiO₂ supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS, Thèse de doctorat ; Université de Constantine 1
- [78]., Herrmann J.M., (1999), Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, France, *Catalysis Today* 53 115-129.
- [79]., Bun H., Percherancier J.P., Pouyet B., (1995), Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, Vol. 16.
- [80]., J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115- 129.
- [81]., C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179
- [82]., D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480-484
- [83]., A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49-63.
- [84]. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115- 129
- [85]., I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 193-206.

- [86]., J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115- 129
- [87]. N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738
- [88]., C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35-47
- [89]., X. Weimin, S.U. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research* 35 (2001) 1256-1262. Herrmann et al.
- [90]., J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catalysis today* 17 (1993) 7-20.
- [91]., C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27-36.
- [92]. N. Norzita, S.K. Jamaludin, EFFECTS OF PH ON ETHANOL PHOTOCATALYTIC OXIDATION USING TIO₂ AND ZEOLITE 13X AS CATALYST, *jurnal Teknologi* 43 (2005) 27-38
- [93]., S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_nNH₄ⁿ⁺ + (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025
- [94]., A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide, *J. Chem. Res* 9 (1993) 376-377
- [95]., X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 3784-3791
- [96]., L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dappozze, E. Puzenat, O. Pâisse, A. Houas, C. Guillard, Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A: General* 380 (2010) 142-148.

- [97]., A.G. Rincón, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283-302.
- [98]., A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (1972) 37
- [99]., Herrmann J.-M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Topics in Catalysis*, 39 (2006) 3-10.
- [100]., J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629
- [101]., A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678.
- [102]., K. Shimura, H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2467-2481
- [102]., S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. C. Lazzaroni, D. Atlan et C. Guillard. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B-Environmental*, 104 (2011) 390-398
- [103]., WHO (World Health Organization). Economic and health effects of increasing coverage of low-cost household drinking-water supply and sanitation interventions to countries off-track to meet MDG target. 10 (2007) 53
- [104]., J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629
- [105]., T-S. Sing, L. Zou, E. Hu. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets. *Catalysis Today*, 115 (2006) 269-273.
- [106]., T-S. Sing, L. Zou, E. Hu. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets. *Catalysis Today*, 115 (2006) 269-273.
- [107]., Herrmann J.-M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Topics in Catalysis*, 39 (2006) 3-10

- [108]. J-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz; B-T Hoai, H. Lachheb; E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629
- [109]., A.Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678
- [110]. K. Shimura, H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2467-2481.
- [111]. Edelaoui M-C., (2004), Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, thèse de Doctorat ; Université de Paris
- [112]. M. Bouhamed, O. Dia, Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo Par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master, université d'el oued, (2012)
- [113]. Vulliet E. Emmelin C. Chovelon J.-M. Guillard C. Herrmann J. M, Photocatalytic degradation of the herbicide cinosulfuron in aqueous TiO₂ suspension, *Environ Chem Lett* (2003) 1:62–67 DOI 10.1007/s10311-002-0008-1.
- [114]. Paz Y., Preferential photodegradation- why and how? *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 774 - 787.

Résumé :

Ce travail est basé sur la synthèse des matériaux (HDL) de type Zn/Al avec le rapport molaire $R=2$ et leurs applications dans la dégradation photocatalytique de colorant rouge ponceau. La technique utilisée pour la préparation des HDL est la coprécipitation.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), L'application du model cinétique Langmuir Hinshelwood montre que la dégradation du Rouge ponceau suit parfaitement une cinétique d'ordre 1.

Mots clés : Polluants ; Adsorption ; Adsorbant ; Semi-conducteur ; Photocatalyse ; Isotherme, Cinétique.

Abstract :

This work focuses on the synthesis of Zn / Al type (HDL) materials with the molar ratio $R = 2$ and their applications in the photocatalytic degradation of ponceau red dye. The technique used for the preparation of HDL is co-precipitation.

The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), The application of the Langmuir Hinshelwood kinetic model shows that the degradation of Ponceau Red follows perfectly a kinetics of order 1.

Keywords: Pollutants; Adsorption; Adsorbent; Semiconductor; Photocatalysis; Isothermal, Kinetic.

ملخص :

يركز هذا العمل على تصنيع مواد من نوع (HDL) (Zn / Al) مع النسبة المولية $R = 2$ وتطبيقاتها في التحلل الضوئي للصبغة الحمراء ponceau. التقنية المستخدمة لتحضير HDL هي الترسيب المشترك.

تميزت المواد المركبة بانحراف الأشعة السينية (XRD) ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، ويظهر تطبيق نموذج Langmuir Hinshelwood الحركي أن تدهور Ponceau Red يتبع تمامًا حركية من الدرجة 1.

الكلمات المفتاحية: الملوثات؛ الامتزاز؛ الممتازات. أشباه الموصلات. التحفيز الضوئي. متساوي الحرارة ، حركي.